

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 18 JUIN 1951.

PRÉSIDENTE DE M. MAURICE JAVILLIER.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

CHIMIOTHÉRAPIE. — *Dérivés organiques arsenico-sulfamidés à action anti-amibienne.* Note de M. JACQUES TRÉFOUËL, M^{me} THÉRÈSE TRÉFOUËL et M. MARCEL PERRÉT.

Étant donné : 1° l'activité de certains dérivés arsenicaux, non seulement sur l'amibe mais aussi sur les kystes amibiens; 2° l'action désintoxicante de l'introduction d'une fonction sulfamide dans un noyau aromatique; les auteurs préparent et recherchent l'action thérapeutique, sur l'amibiase, des acides amino-sulfamido-phénylarsiniques.

Après Ravaut, qui mit en lumière les propriétés amœbicides de l'arsénobenzol, Marchoux démontrait, en 1923, à l'Institut Pasteur ⁽¹⁾, l'intérêt de l'emploi, par voie buccale, du stovarsol (acide *p*-hydroxy *m*-acétylaminophénylarsinique) pour traiter les dysenteries amibiennes à *Entamoeba coli* et *E. dysenteriae*. Alors que le chlorhydrate d'émétine laissait subsister, dans les selles, des kystes d'amibes, le stovarsol les faisait disparaître régulièrement et rapidement. Marchoux indiquait comme posologie de choix, dans les cas chroniques, la faible dose de 0,25 g donnée tous les deux jours pendant deux mois. D'autres dérivés arsenicaux furent également utilisés avec succès, en particulier le carbarsone (acide *p*-carbamidophénylarsinique) ⁽²⁾, et l'on put conclure que les dérivés arsenicaux benzéniques ont une action directe aussi bien sur l'amibe que sur les kystes amibiens.

Par ailleurs, Carraud ⁽³⁾ rappelle que l'amibiase est fréquemment entretenue par un processus infectieux associé, rebelle aux traitements émétino-arsenicaux : au moment des rechutes, en particulier, il y a exaltation de la

⁽¹⁾ Bull. Soc. Path. Exot., 16, 1923, p. 79.

⁽²⁾ DAVID, ANDERSON, KOCH et LEAKE, Proc. Soc. exp. Biol., 29, 1931, p. 125.

⁽³⁾ Soc. Nat. Méd. et des Sciences méd. de Lyon, séance 3 déc. 1947.

flore microbienne; de plus, on constate de fréquentes entéro-colites bactériennes consécutives aux dysenteries amibiennes : elles sont causées par les bactéries pathogènes de l'intestin qui trouvent un terrain favorable dans les tissus touchés par le pouvoir nécrosant de l'amibe dysentérique [Mathis ⁽⁴⁾]. Ceci a incité Hargreaves ⁽⁵⁾ [travaux confirmés par Blanc et Siguier ⁽⁶⁾] à associer à l'émétine, agent amœbicide *in vitro*, la pénicilline et le sulfathiazol ou la sulfaguanidine qui, bien que sans action sur l'amibe, la rendent moins réfractaire aux traitements spécifiques, par l'attaque des bactéries d'infections secondaires qui constituent la base alimentaire de l'amibe; les sulfamidés, en particulier, agissent sur la flore colibacillaire, insensible à la pénicilline. C'est d'ailleurs à son action sur la flore intestinale associée que l'auréomycine a dû ses succès dans le traitement des dysenteries amibiennes : la modification du milieu intestinal joue probablement, ici, le rôle principal dans la disparition de l'amibe et la fréquence des rechutes renforce la conviction du danger d'un traitement par l'auréomycine (ou la terramycine) employée seule.

Un troisième ordre de considérations est à la base des recherches que nous présentons ici.

L'étude des dérivés arsenicaux aromatiques, que nous avons entreprise avec notre Maître Ernest Fourneau, dès 1921, nous a révélé un fait intéressant : l'introduction d'une deuxième fonction acide arsinique —AsO₃H₂ abaisse la toxicité d'un acide phénylarsinique tout autant que le fait l'introduction d'une fonction aminée ⁽⁷⁾. Enfin, l'addition d'un groupement sulfamide, —SO₂NH₂, lui aussi, abaisse considérablement la toxicité des dérivés benzéniques (l'aniline, par exemple, est incomparablement plus toxique que le *p*-aminophénysulfamide).

Tout ceci nous a incités à essayer, sur l'amibiase expérimentale du Rat, test mis au point dans notre Laboratoire par MM. Schneider et Montézin ⁽⁸⁾, l'action des dérivés benzéniques possédant *à la fois* une fonction sulfamide et une fonction acide arsinique.

Il existe dix acides sulfamido-amino-phénylarsiniques isomères et il sera fort intéressant de poursuivre avec eux, sur l'amibiase expérimentale, des essais permettant d'établir quelques rapports entre constitution chimique et activité thérapeutique, ainsi que nous l'avons fait, sur la

⁽⁴⁾ *Bull. Ac. Nat. Med.*, n° 29 et 30, 1949, p. 577.

⁽⁵⁾ *Lancet*, 2, 1945, p. 68.

⁽⁶⁾ *Arch. Med. Génér. et Coloniale*, n° 4, août-septembre 1946.

⁽⁷⁾ E. FOURNEAU, J. et T. TRÉFOUËL, BOVET et KOETSCHET, *Comptes rendus*, 196, 1933, p. 1173.

⁽⁸⁾ *Bull. Soc. Path. Exot.*, 42, 1949, p. 94.

trypanosomiase expérimentale, pour les dix acides hydroxy-amino-phénylarsiniques isomères ⁽⁹⁾.

C'est la préparation et l'expérimentation de ces corps qui font l'objet de nos recherches actuelles. Nous avons déjà pu constater l'intérêt tout particulier que présente l'acide *p*-sulfamido *o*-amino-phénylarsinique obtenu de la façon suivante :

L'*o*-nitro-chloro-benzène est traité par la chlorhydrine sulfurique; le chlorure d'acide sulfonique ainsi obtenu, sous l'influence d'un excès d'ammoniaque à froid, se transforme en sulfamide; un chauffage en tube scellé avec un nouvel excès d'ammoniaque, donne la *p*-sulfamido *o*-nitraniline qui, par une réaction de Bart, conduit à l'acide *p*-sulfamido *o*-nitro-phénylarsinique que l'on réduit par le sulfate de fer et la soude.

Cet acide, non seulement agit avec rapidité et intensité sur l'amibiase expérimentale du Rat, mais il est remarquablement bien toléré par cet animal, ainsi que l'indique la Note de MM. Schneider et Montézin ⁽¹⁰⁾.

GÉOMÉTRIE ANALYTIQUE. — *Sur la construction graphique dans le plan cartésien des courbes dites imaginaires, adjointes aux réelles.*

Note de M. DIMITRI RIABOUCHINSKY.

Démonstration de la proposition qu'aux nombres complexes, dont l'origine, c'est-à-dire l'ensemble des lois opératoires auxquelles ces nombres sont soumis, est définie par le symbole $x + \sqrt{-1}y$, on peut assigner, dans des constructions graphiques, la valeur numérique $x + y$. Quelques exemples de pareilles constructions graphiques.

Le déchiffrement de tablettes cunéiformes, effectué par M. O. Neugebauer ⁽¹⁾, a projeté une vive lumière sur les connaissances mathématiques des Babyloniens. Parmi les faits remarquables qu'il a mis ainsi en évidence figure la constatation que les astronomes babyloniens du III^e siècle avant J.-C., c'est-à-dire environ six siècles avant que Diophante d'Alexandrie en ait parlé dans son *Arithmétique*, appliquaient déjà explicitement la règle des signes dans la multiplication, telle qu'elle continue à être exposée de nos jours, d'une façon dogmatique, dans toutes les écoles où l'on enseigne les éléments d'Algèbre.

Les nombreuses tentatives faites pour démontrer que cette règle est obligatoire, c'est-à-dire la seule admissible, sont restées vaines, et, en adoptant la convention que tout nombre positif est égal à sa valeur absolue, on n'a pu que

⁽⁹⁾ E. FOURNEAU, J. et T. TRÉFOUËL et DE LESTRANGE-TRÉVISE, *Ann. Inst. Past.*, 40, 1926, p. 933.

⁽¹⁰⁾ *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 2370.

⁽¹⁾ R. C. ARCHIBALD, *The Am. Math. Monthly*, 56, 1949, p. 11.

constater *a posteriori* que cette règle et cette convention ne conduisent à aucune contradiction.

L'irréussite de ces tentatives de démonstration est due au fait que cette règle des signes n'est qu'une conséquence de la convention susdite et que tous les signes figurant dans cette règle devraient être échangés si l'on avait admis la convention contraire : tout nombre négatif est égal à sa valeur absolue ⁽²⁾. L'emploi exclusif de la première de ces règles des signes n'est qu'une question d'habitude, plus que bimillénaire.

L'une des conséquences importantes de l'existence de deux règles des signes également admissibles est la suivante. Selon qu'on adopte la première ou la seconde règle, on a comme unités réelle ou imaginaire respectivement : $1 = \sqrt{+1}$, $i = \sqrt{-1}$ ou $1 = \sqrt{-1}$, $i' = \sqrt{+1}$. Dès lors, en posant $i' = 1 = \sqrt{+1}$, $i = 1 = \sqrt{-1}$, on peut dire, que si l'on convient de considérer l'unité i' comme *réelle*, l'unité i sera *imaginaire*, et *vice versa*. Les deux nombres i' et i ont comme valeur numérique l'unité, mais leur origine, c'est-à-dire les lois opératoires auxquelles ces unités sont soumises, définies par les symboles $\sqrt{+1}$ et $\sqrt{-1}$, sont différentes.

Les nombres complexes de la forme $i'x + iy$, ou $x + iy$ si l'on omet i' , considéré comme unité réelle, représentent, en quelque sorte, un *amalgame* des deux règles de signes, avec prépondérance de la première.

Cette justification logique de la proposition, que la *valeur numérique* de tout nombre complexe $x + \sqrt{-1}y$, peut être considérée comme égale à $x + y$, autorise une construction graphique très simple des courbes dites imaginaires, que Poncelet, Chasles et Maximilien Marie avaient déjà pressentie. Nous en avons parlé succinctement précédemment ⁽³⁾ et nous y apportons actuellement de nouvelles précisions.

Dans les figures ci-contre les courbes considérées comme réelles sont tracées en lignes continues, et les courbes complémentaires *imaginaires* en pointillé. Les équations définissant l'ensemble des courbes réelles et imaginaires sont données sous une forme paramétrique.

On obtient tous les points des paraboles réelle et imaginaire de la figure 1, en faisant varier le paramètre h de $-\infty$ à $+\infty$. Dans la figure 2 ces mêmes paraboles sont rapportées à un autre système d'axes; en prenant sur cette figure les coordonnées (a_1, b_1) et (a_2, b_2) des points P_1 et P_2 , on obtient comme solutions de l'équation

$$y_1 \cos \theta + x_1 \sin \theta = (x_1 \cos \theta - y_1 \sin \theta)^2, \quad \theta = 30^\circ,$$

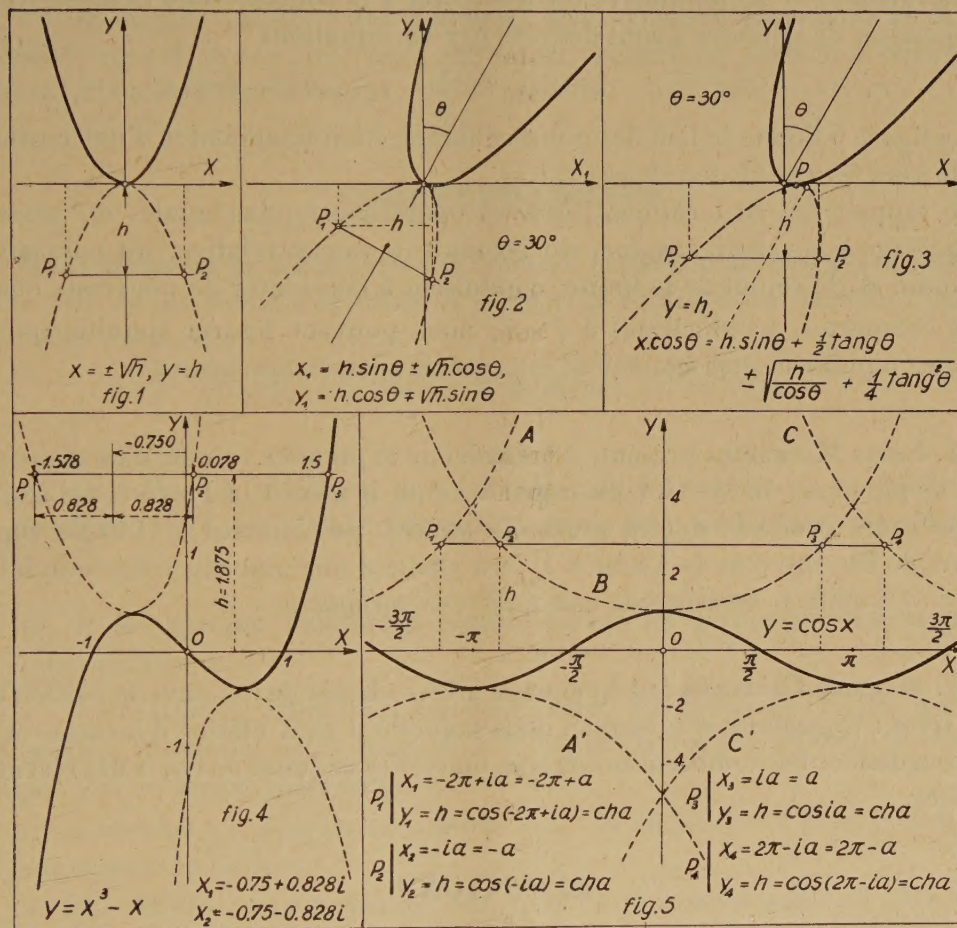
⁽²⁾ *Comptes rendus*, 229, 1949, p. 535.

⁽³⁾ *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 424.

les nombres complexes

$$x_1, \bar{x}_1 = \frac{1}{2}(a_1 + a_2) \pm i \frac{1}{2}(a_1 - a_2), \quad y_1, \bar{y}_1 = \frac{1}{2}(b_1 + b_2) \pm i \frac{1}{2}(b_1 - b_2).$$

Dans la figure 3 ce n'est que la parabole réelle de la figure 1 qui est rapportée à un nouveau système d'axes, et la courbe imaginaire représente, dans ce cas, le lieu des points d'intersection imaginaire de cette parabole avec



la droite $y = -h < -b$. En désignant par $a, -b$, les coordonnées du point de contact P des courbes réelle et imaginaire, par x_1, y_1 et x_2, y_2 les coordonnées des points P_1 et P_2 de l'intersection de la courbe imaginaire avec la droite $y = -h$, posons $-h + b = -H$, $x_1 - a = l_1$, $x_2 - a = l_2$ et, pour les coordonnées des points d'intersection de la courbe réelle avec la droite $h' + b = +H$, $x'_1 - a = l'_1$, $x'_2 - a = l'_2$. Il vient avec ces notations, en raison de l'équation de la figure 3,

$$l_1, l_2 = -H \operatorname{tg} \theta \pm i \sqrt{H \sec^3 \theta}, \quad l'_1, l'_2 = H \operatorname{tg} \theta \pm \sqrt{H \sec^3 \theta}$$

et, par conséquent, $l_1 = -l'_2$, $l_2 = -l'_1$. La courbe imaginaire est une parabole symétrique à la parabole réelle, par rapport au point de contact P des deux courbes

En posant dans l'équation $y = x^3 - x$, définissant la courbe réelle tracée dans la figure 4, $x = a + ib$, on obtient, γ étant considéré comme réel,

$$y = a(a^2 - 3b^2 - 1), \quad b(3a^2 - b^2 - 1) = 0.$$

La valeur zéro du paramètre b correspond à la courbe réelle et les courbes imaginaires de la figure 4 sont définies par les équations

$$x_1 = a + i\sqrt{3a^2 - 1}, \quad x_2 = a - i\sqrt{3a^2 - 1}, \quad y = -2a(4a^2 - 1).$$

La figure 5 donne le lieu des points d'intersection imaginaires d'une cosinussoïde avec les droites $y = h$, $|h| > 1$.

Je rappellerai, en terminant, que les opérations fondamentales *sui generis* du passage à la valeur absolue, du retour à la valeur relative, du passage à la limite et du retour de la limite, conduisent à considérer de nouveaux nombres complexes, irréductibles à $\sqrt{-1}$, mais pouvant figurer simultanément avec ce nombre et être également interprétés géométriquement (⁴).

M. LOUIS HACKSPILL présente à l'Académie le premier volume d'un traité de *Chimie physique*, de M. GUY EMSCHWILLER, dont il a écrit la *Préface*. Ce traité est le cours professé, depuis plusieurs années, par l'auteur, à l'École supérieure de Physique et de Chimie. Il fera partie d'une nouvelle collection intitulée : «*Euclide* », *Introduction aux Études scientifiques*.

M. MAURICE CAULLERY fait hommage à l'Académie de la nouvelle édition de son livre : *Organisme et sexualité*, dans laquelle il s'est efforcé d'incorporer et de coordonner les nombreuses données nouvelles acquises au cours des récentes années.

ÉLECTIONS.

L'Académie procède, par la voix du scrutin, à l'élection d'un Membre non résidant en remplacement de M. Lucien Cuénot, décédé.

Le nombre des votants étant 60,

M. Émile Guyénot	obtient.....	50 suffrages,
M. Alexandre Dauvillier	»	6 »
M. Georges Reboul	»	4 »

(⁴) *Comptes rendus*, 225, 1947, p. 1104; 229, 1949, p. 405.

M. ÉMILE GUYÉNOT, ayant obtenu la majorité absolue des suffrages, est proclamé élu.

Son élection sera soumise à l'approbation du Gouvernement de la République.

NOMINATIONS.

Par la majorité absolue des suffrages, MM. AUGUSTE CHEVALIER et RAOUL COMBES sont désignés pour faire partie du Conseil de perfectionnement de l'*Institut National Agronomique*.

CORRESPONDANCE.

M. le MINISTRE DE L'ÉDUCATION NATIONALE invite l'Académie à lui présenter une liste de candidats à la *Chaire d'Entomologie vacante au Muséum National d'Histoire Naturelle*.

(Renvoi à la Section d'Anatomie et Zoologie.)

L'Académie est informée de la réunion à Paris, du 22 novembre au 2 décembre 1951, du XXIV^e CONGRÈS INTERNATIONAL DE CHIMIE INDUSTRIELLE.

M. le SECRÉTAIRE PERPÉTUEL signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1^o International Union of Geodesy and Geophysics. Ninth general Assembly, Brussels, 21 st August.-1 st September 1951. *General Secretary's Report for the period 1948-1950*.

2^o *Recherches géologiques et minières aux Iles Saint-Pierre et Miquelon*, par EDGAR AUBERT DE LA RUE.

3^o Ray Society. *British Spiders*, Vol. I, by G. H. LOCKET and A. F. MILLIDGE.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur une propriété des polynômes orthogonaux*.

Note de M. JACQUES TOUCHARD, présentée par M. Jacques Hadamard.

On sait qu'une forme binaire de degré impair, $2n-1$, admet comme expression canonique une somme de n puissances $(2n-1)^{\text{ièmes}}$ de fonctions linéaires,

$$(1) \quad f_{2n-1}(x, y) = \sum_{i=0}^{2n-1} (-1)^i \binom{2n-1}{i} c_i x^{2n-1-i} y^i = \sum_{i=1}^n \lambda_i (x - \alpha_i y)^{2n-1}.$$

Les fonctions $x - \alpha_i y$ sont les facteurs d'un covariant de f_{2n-1} , de poids $n(n-1)$, qu'on appelle son covariant canonique.

D'autre part, une forme binaire de degré pair, $2n$, peut s'exprimer d'une infinité de manières comme somme de $n+1$ puissances $2n^{\text{ièmes}}$ de fonctions linéaires, mais on obtient une expression unique si l'on convient que l'une de ces fonctions linéaires ne contient que la variable y et nous avons démontré que

$$(2) \quad f_{2n}(x, y) = \sum_{i=0}^{2n} (-1)^i \binom{2n}{i} c_i x^{2n-i} y^i = \sum_{i=1}^n \lambda_i (x - \alpha_i y)^{2n} + \frac{\Gamma_{n+1}}{\Gamma_n} y^{2n},$$

où Γ_n est le déterminant représenté par ses lignes successives $[c_i, c_{i+1}, c_{i+2} \dots c_{i+n-1}]$, $i = 0, 1, 2 \dots n-1$.

Supposons que les coefficients c_i soient les moments d'une distribution $d\alpha(z)$ dans l'intervalle d'intégration (a, b) . Les formes

$$(3) \quad f_\mu(x, y) = \int_a^b (x - zy)^\mu d\alpha(z)$$

forment alors une suite de polynômes d'Appell et l'on peut leur donner la fonction génératrice suivante

$$(4) \quad \sum_{n=0}^{\infty} f_n(x, y) \frac{u^n}{n!} = e^{xu} \int_a^b e^{-yu z} d\alpha(z) = e^{xu} \varphi(uy).$$

La propriété que nous avons en vue et qui paraît nouvelle est celle-ci : le polynôme orthogonal $p_n(x)$, ou, en le rendant homogène, $p_n(x, y)$, attaché à la distribution $d\alpha(x)$, est, à un facteur constant près, le covariant canonique de $f_{2n-1}(x, y)$. On peut dire brièvement que la suite des polynômes d'Appell engendre la suite des polynômes orthogonaux.

Les égalités (1) et (2) se démontrent alors immédiatement en appliquant à l'intégrale (3) la formule habituelle de quadrature mécanique, pour $\mu = 2n-1$, et cette même formule légèrement modifiée, pour $\mu = 2n$. Les nombres λ_i sont les nombres de Cotes-Christoffel et les nombres α_i sont les racines de $p_n(x)$.

La proposition énoncée plus haut entraîne diverses conséquences dont nous n'indiquerons succinctement que les suivantes :

1° Le déterminant Γ_n , qui est un invariant de la forme f_{2n-2} et un semi-invariant de la forme f_{2n-1} , détermine complètement le covariant canonique et l'on a l'expression générale suivante des polynômes orthogonaux :

$$p_n(x) = \Gamma_n x^n - \frac{1}{1} \frac{d\Gamma_n}{d\zeta} x^{n-1} + \frac{1}{2!} \frac{d^2\Gamma_n}{d\zeta^2} x^{n-2} - \dots + (-1)^n \frac{d^n\Gamma_n}{d\zeta^n},$$

où $d/d\zeta$ représente l'opérateur

$$\frac{d}{d\zeta} = (2n-1) c_1 \frac{\partial}{\partial c_0} + \dots + (2n-i) c_i \frac{\partial}{\partial c_{i-1}} + \dots + c_{2n-1} \frac{\partial}{\partial c_{2n-2}}.$$

2° En effectuant l'opération d'Appell sur deux suites de polynômes f_n et g_n , correspondant respectivement, d'après (4), à deux distributions $d\alpha(z)$ et $d\beta(z)$, on obtient des polynômes $(fg)_n = (gf)_n$ et les covariants canoniques de $(fg)_{2n-1}$, $n = 1, 2, 3, \dots$, sont les polynômes orthogonaux attachés à la distribution $d\gamma(z)$, où $\gamma(z)$ est le résultant de Stieltjes de $\alpha(z)$ et $\beta(z)$.

3° Soient $T_n(x) = \cos(n \arccos x)$ les polynômes de Tchebichef de première espèce et $P_n(x)$ les polynômes de Legendre : les polynômes

$$f_n(x) = (x^2 - 1)^{\frac{n}{2}} P_n\left(\frac{x}{\sqrt{x^2 - 1}}\right)$$

sont des polynômes d'Appell dont la fonction génératrice, conforme à (4), est $J_0(ui)e^{xu}$. Le polynôme $T_n(x)$ est, à un facteur constant près, le covariant canonique de $f_{2n-1}(x)$. Le déterminant Γ_n est égal à $1/2^{(n-1)^2}$ et l'application des égalités (1) et (2) conduit aux formules

$$P_{2n-1}(x) = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n \left[x - \sqrt{x^2 - 1} \cos \frac{(2k-1)\pi}{2n} \right]^{2n-1},$$

$$P_{2n}(x) = \frac{(x^2 - 1)^n}{2^{2n-1}} + \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n \left[x - \sqrt{x^2 - 1} \cos \frac{(2k-1)\pi}{2n} \right]^{2n},$$

qui peuvent aussi se tirer directement de l'intégrale qu'a donnée Laplace pour exprimer $P_n(x)$.

TOPOLOGIE. — *Difficultés d'une théorie de la catégorie dans les espaces topologiques quelconques.* Note (*) de M. GUSTAVE CHOQUET, transmise par M. Arnaud Denjoy.

On montre par quelques théorèmes et constructions d'exemples que diverses voies dans lesquelles on pouvait espérer prolonger la théorie classique de la catégorie aboutissent à des impasses.

La théorie classique de la catégorie créée par Baire a pour champ naturel les espaces métriques complets, mais peut s'étendre formellement aux espaces localement compacts. On peut se proposer de chercher des extensions de cette théorie dans diverses voies :

1° Conserver la définition des ensembles de 1^{re} catégorie ⁽¹⁾ et chercher des espaces généraux où la théorie soit valable. On peut songer par exemple aux espaces uniformes complets et plus particulièrement à ceux qui possèdent une base totalement ordonnée d'entourages.

(*) Séance du 28 mai 1951.

(1) « gerbés » suivant M. Denjoy, « maigres » suivant Bourbaki.

2° Prendre comme cadre de la théorie de « bons espaces », par exemple compacts, mais élargir la classe des ensembles qu'on appellera de 1^{re} catégorie.

3° Partant du fait que la théorie classique pourrait se bâtir à partir des propriétés des G_δ , essayer de donner une définition très générale des G_δ dans les espaces compacts et voir si ces G_δ généraux conservent des propriétés intéressantes : Par exemple, on pourrait appeler G_δ généralisé l'ensemble des points de continuité d'une application quelconque d'un espace compact dans un autre espace compact.

Nous allons montrer par quelques énoncés que l'on échoue dans chacune de ces directions.

I. a. On sait ⁽²⁾ que tout espace métrique est homéomorphe à un espace uniforme complet. Donc la théorie de la catégorie n'est pas valable dans les espaces uniformes complets.

b. Si E est un espace uniforme séparé possédant une base d'entourages totalement ordonnée par inclusion ⁽³⁾, ou bien E est métrisable, ou bien E est tératologique en ce sens que tout sous-ensemble dénombrable de E est fermé et a tous ses points isolés (pour E localement compact ceci entraîne que E ait tous ses points isolés).

Donc, parmi ces espaces, les seuls intéressants sont métrisables.

II. Dans E compact métrique, la réunion A de toute famille totalement ordonnée (par inclusion) d'ensembles fermés F_i est un F_σ égal à la réunion d'une sous-famille dénombrable de ces F_i ; donc si chacun des F_i est non dense sur E , cette réunion A est de première catégorie. Ceci conduit à poser :

Définition. — Dans E compact on appelle F_σ toute réunion A d'une famille \mathcal{F} totalement ordonnée par inclusion d'ensembles fermés F_i de E . Un F_σ sera dit de première catégorie au sens large si tout ensemble F_i de la famille \mathcal{F} est non dense sur E .

Or, si l'on admet l'hypothèse du continu, on peut construire un espace compact E qui soit sur lui-même de première catégorie au sens large.

Construction. — Il suffit de prendre pour E un espace compact de puissance 2^{\aleph_0} tel que tout sous-ensemble dénombrable de E soit non dense sur E . On range alors les points de E dans une suite transfinie $x_1, x_2, \dots, x_\alpha, \dots$ ($\alpha < \Omega$), et l'on pose $F_\alpha =$ adhérence de l'ensemble des x d'indice $\leq \alpha$. Tout F_α est non dense; on a $F_\alpha \subset F_\beta$ si $\alpha < \beta$, et $E = \bigcup F_\alpha$.

Exemple d'un tel espace. — E est l'ensemble totalement ordonné, lexicographiquement, des suites $(u_1, u_2, \dots, u_n, \dots)$, où $0 \leq u_n \leq 1$, la topologie sur E étant celle de l'ordre $\mathfrak{C}_0(E)$.

⁽²⁾ D'après M. Dieudonné : *Ann. Écol. Norm. Sup.*, 56, 1939, p. 283.

⁽³⁾ Ces espaces ont été étudiés par M. Colmez dans sa thèse : *Portugaliae Math.*, 6, 1947, p. 119-244.

Remarque. — Il serait intéressant de rechercher si tout ensemble F , d'un espace E compact est mesurable pour toute mesure de Radon sur E .

III. Si E est un espace topologique quelconque, et f une application de E dans un espace métrique, l'ensemble des points de continuité de f est un G_δ de E , c'est-à-dire une intersection dénombrable d'ensembles ouverts. On est donc amené à poser :

Définition. — Dans un espace topologique E , on appellera G_δ généralisé tout ensemble qu'on peut identifier à l'ensemble des points de continuité d'une application de E dans un autre espace topologique.

Or, on va voir que le fait d'être un G_δ généralisé n'implique aucune propriété. Plus précisément :

THÉORÈME. — *Pour tout espace topologique séparé E et tout sous-ensemble A de E contenant les points isolés de E , il existe une application f de E dans un espace compact K telle que A soit identique à l'ensemble des points de continuité de f .*

Construction. — Posons $K = [0, 1]^I$, l'ensemble I étant en correspondance biunivoque avec les points x de E ($x \rightarrow i(x)$).

L'application $\gamma = f(x)$ de E dans K sera déterminée par la donnée des coordonnées $f_i(x)$ de $f(x)$, pour tout x .

On prendra

$$f_{i(u)}(x) = 0 \quad \text{pour tout } x \quad \text{si } u \in A$$

et

$$\left. \begin{array}{ll} f_{i(u)}(x) = 0 & \text{pour tout } x \neq u \\ = 1 & \text{pour } x = u \end{array} \right\} \quad \text{si } u \notin A.$$

Remarque 1. — Le succès de cette construction tient à ce que l'on peut prendre pour K un compact arbitraire. On voit nettement sur cet exemple que la validité de la théorie classique avait pour raison profonde une similitude et une adaptation mutuelle des structures des divers espaces considérés.

Remarque 2. — On pourrait penser qu'en prenant des applications f d'un type très régulier, les ensembles G_δ généralisés correspondants vont devenir également plus réguliers. Il n'en est rien. En effet, on peut montrer que si E est un espace métrique et A un sous-ensemble de E contenant les points isolés de E , il existe une application f de E dans l'espace ordonné 2^K des ensembles fermés d'un espace compact K , qui est semi-continue supérieurement et admet A pour ensemble de points de continuité.

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Sur l'intégrabilité des structures presque complexes.* Note (*) de MM. **BENO ECKMANN** et **ALFRED FRÖLICHER**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

1. Une *structure presque complexe* $(^1) \pi$ (de classe C^h) dans l'espace cartésien réel E_{2m} des coordonnées x^1, \dots, x^{2m} est définie par la donnée d'un champ tensoriel a^i_k (de classe C^h par rapport aux x^k) vérifiant $a^i_k a^k_l = -\delta^i_l$. Elle est dite *intégrable* si elle est induite par un système de coordonnées complexes dans E_{2m} . De façon plus précise : Soit (z^μ) un tel système de coordonnées (de classe C^{h-1}), c'est-à-dire un système de m fonctions complexes $z^\mu(x^1, \dots, x^{2m})$, $\mu = 1, \dots, m$ (de classe C^{h-1}) tel qu'en tout point la matrice $\partial z^\mu / \partial x^k$ soit de rang m . Par rapport à (z^μ) , un vecteur contravariant dx^μ a les « composantes complexes » $dz^\mu = (\partial z^\mu / \partial x^k) dx^k$; le passage de dz^μ à $i dz^\mu$ ($i = \sqrt{-1}$) donne en tout point une transformation linéaire des vecteurs contravariants, de carré $-E$ (E = identité), donc un tenseur a^i_k définissant une structure presque complexe π « induite par (z^μ) ». On a dans ce cas $a^i_k dx^\mu (\partial z^\mu / \partial x^k) = i dz^\mu$, donc $a^i_k (\partial z^\mu / \partial x^k) = i (\partial z^\mu / \partial x^k)$, $\mu = 1, \dots, m$.

Deux systèmes de coordonnées complexes (z^μ) et (w^μ) appartenant à la même *structure analytique complexe* τ dans E_{2m} , c'est-à-dire tels que les w^μ soient des fonctions analytiques complexes des z^ν , induisent la même structure π : on dira que π est induite par τ . Réciproquement, si (z^μ) et (w^μ) induisent la même structure π , on a, en posant $dw^\mu = A^\mu_\nu dz^\nu + B^\mu_\nu \bar{d}\bar{z}^\nu$, $i dw^\mu = i(A^\mu_\nu dz^\nu + B^\mu_\nu \bar{d}\bar{z}^\nu) = A^\mu_\nu (i dz^\nu) + B^\mu_\nu (-i \bar{d}\bar{z}^\nu)$, d'où $B^\mu_\nu = 0$; il en résulte aisément (équations de Cauchy-Riemann) que les w^μ sont des fonctions analytiques complexes des z^ν . Une structure presque complexe π qui est intégrable est donc induite par une structure analytique complexe τ bien déterminée.

2. Une structure presque complexe π (de classe C^1) étant donnée par a^i_k , posons $a^i_{kl} = \partial a^i_k / \partial x^l - \partial a^i_l / \partial x^k$. Alors $t^i_{kl} = a^i_k a^l_l - a^i_l a^l_k$ est un tenseur. La démonstration se fait par le calcul direct, en utilisant $a^i_k a^k_l = -\delta^i_l$. Si une structure π est induite par des coordonnées complexes (z^μ) , le tenseur a^i_k aura, dans le système de coordonnées réelles donné par les parties réelles et imaginaires des z^μ , des composantes constantes. D'où le

THÉOREME 1. — *Si la structure presque complexe π (de classe C^1) est intégrable, alors $t^i_{kl} = a^i_{pk} a^p_l - a^i_{pl} a^p_k = 0$.*

Il est facile de donner des exemples de structures π dans E_{2m} ($m \geq 2$) pour lesquels cette condition nécessaire n'est pas satisfaite (dans E_2 , t^i_{kl} est toujours $= 0$).

(*) Séance du 11 juin 1951.

(¹) Cf. C. EHRESMANN, *Colloque de Top. alg.*, C. N. R. S., Paris, 1947, p. 3-15.

3. Considérons sur la sphère S_6 donnée dans E_7 par $\Sigma(X^k)^2 = 1$ ($X^k, k=0, \dots, 6$, étant des coordonnées dans E_7) la structure presque complexe définie à l'aide des octaves de Cayley ⁽²⁾. Faisons correspondre à tout vecteur Y^k tangent à S_6 en X^0 le produit de X^0 et de Y^k au sens des octaves purement imaginaires; on obtient ainsi une transformation linéaire de carré — E dans l'espace tangent en X^0 , $Y^k = A^k_l Y^l$, où les A^k_l sont des formes linéaires en X^0, \dots, X^6 (ne contenant qu'un seul terme $= X^0$, ou $= 0$). On a donc sur S_6 une structure π ; son tenseur s'exprime dans le voisinage du point $P: X^0 = 1$, dans le système de coordonnées locales $x^k = X^k$ ($k=1, \dots, 6$), par

$$a_{jk} = A^0_j - A^0_k \frac{x^0}{\sqrt{1-x^2}}, \quad (j, k=1, \dots, 6).$$

En P , le tenseur t_{jk} est donné par $t^i_{jk} = A^i_{pk} A^p_l - A^i_{pl} A^p_k$ (A^i_{pk} étant défini comme a_{jk}). Un calcul élémentaire montre qu'on a en ce point

$$t^0_{11} = A^0_{11} A^1_1 - A^0_{11} A^1_1 \neq 0.$$

D'où : la structure presque complexe donnée sur S_6 à l'aide des octaves de Cayley n'est pas intégrable ⁽³⁾.

4. Soit π une structure presque complexe (de classe C^1) dans E_{2m} , et supposons que $t_{jk} = 0$. Alors on a pour toutes les valeurs de j, p et q

$$(1) \quad a^0_{pq} a^0_{jk} - i \delta^0_{pq} (a^0_j - i \delta^0_j) (a^0_k - i \delta^0_k) = (a^0_{jk} - i \delta^0_{jk}) t^0_{pq} = 0.$$

Pour chaque valeur $p=1, \dots, 2m$, $dx^p = a^p_j - i \delta^p_j$ est une solution du système

$$(2) \quad (a^j_k + i \delta^j_k) dx^k = 0 \quad (j=1, \dots, 2m).$$

Le rang de (2) ainsi que celui des $2m$ solutions dx^p est m ; toute solution de (2) est donc une combinaison linéaire des dx^p , $p=1, \dots, 2m$. Ainsi les équations (1) signifient que $a_{jk} dx^j dy^k = 0$ pour toute solution dx^j et toute solution dy^k de (2). En tenant compte de la définition des a_{jk} , on constate que ce sont les conditions de complète intégrabilité du système (2). Si a^j_k est de classe C^2 , c'est-à-dire donné par des séries de puissances en x^1, \dots, x^{2m} , (2) admet donc m intégrales premières indépendantes $z^i(x^1, \dots, x^{2m})$, $i=1, \dots, m$ de classe C^2 ; on peut les utiliser comme coordonnées complexes dans E_{2m} ⁽⁴⁾. Notons que si z est une intégrale première de (2), on a $(dz, dx^k) dx^k = 0$ pour

⁽²⁾ Cf. A. KIRSCHOFF, *Comptes rendus*, 225, 1947, p. 1258, et Thèse (à paraître).

⁽³⁾ Ce résultat a également été établi par C. EHRESMANN et P. LIBERMANN (*Comptes rendus*, 232, 1951, p. 1283), d'une façon différente; notons toutefois qu'il existe certaines relations entre les méthodes des nos 2 et 4 de notre Note et celles des divers travaux de ces deux auteurs sur les structures presque complexes.

⁽⁴⁾ Un procédé semblable a déjà été appliqué par G. de Rham (non publié).

les solutions dx^k de (2), donc en particulier pour les $dx_{(p)}^k$; d'où

$$(3) \quad a_p^k \frac{\partial z}{\partial x^k} - i \frac{\partial z}{\partial x^p} = 0 \quad (p=1, \dots, 2m).$$

Soit dx^k un vecteur arbitraire; alors $a_k^j dx^k$ s'exprime dans le système de coordonnées complexes (z^u) d'après (3) par $a_k^j dx^k (\partial z^u / \partial x^k) = i (\partial z^u / \partial x^j) dx^j = i dz^u$, ce qui signifie que la structure presque complexe induite par (z^u) est la structure donnée π . En résumé :

THÉORÈME 2. — *Toute structure presque complexe de classe C^ω dans E_{2m} avec $t_{kl}^j = 0$ est intégrable.*

5. Soient V_{2m} une variété analytique réelle, π une structure presque complexe de classe C^ω dans V_{2m} avec $t_{kl}^j = 0$ en tout point de V_{2m} . Alors π est induite localement, dans tout voisinage euclidien U de V_{2m} , par une structure analytique complexe $\sigma(U)$ de classe C^ω ; d'après 1, les structures $\sigma(U)$ et $\sigma(U')$ sont identiques dans l'intersection de U et U' . On a donc le résultat global :

THÉORÈME 3. — *Toute structure presque complexe de classe C^ω dans V_{2m} avec $t_{kl}^j = 0$ est intégrable, c'est-à-dire induite par une structure analytique complexe de classe C^ω dans V_{2m} .*

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Répartition des délais d'attente quantifiés des avions arrivant à un aéroport (suite).* Note de M. **FÉLIX POLLACZEK**, présentée par M. Henri Villat.

Dans une Note antérieure ⁽¹⁾ dont nous conservons ici les notations, nous avons déterminé les délais d'attente (d. a.) des avions arrivant à un aéroport en ne supposant aléatoires que les instants d'arrivée X_1, \dots, X_n des n avions de notre schéma.

Désignant par $\varphi(x; \mu)$ la fonction

$$\varphi(x; \mu) = [x] + 1 + \mu \quad (x > 0), \quad = 0 \quad (x < 0),$$

nous modifions maintenant les hypothèses 1° et 2° de N_1 comme suit :

1 bis. Les avions arrivent au hasard, chaque avion étant dirigé sur la piste du $s^{\text{ième}}$ avion précédent et subissant le d. a. $\tau = \varphi(\tau'; M)$, les entiers non négatifs M_1, \dots, M_n (erreurs d'appréciation du poste de commandement de l'aéroport) étant répartis selon la loi

$$\text{Prob} \{ M_m = \mu \} = \pi_{\mu} \quad (\mu = 0, 1, \dots, b; m = 1, \dots, n); \quad \sum_{\mu=0}^b \pi_{\mu} = 1.$$

2 bis. Les durées d'atterrissage T_1, \dots, T_n sont aléatoires de telle sorte

(1) *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 1901. Cette Note sera désignée ici par N_1 .

que, $f(t)$ désignant une fonction de répartition, donnée de manière arbitraire, on a

$$\text{Prob}\{t < T_m < t + dt\} = df(t) \quad (m = 1, \dots, n).$$

Par conséquent, nous obtenons respectivement pour $\mathcal{M}(\xi^{\tau_m})$ et pour Ψ :

$$\begin{aligned} \mathcal{M}(\xi^{\tau_m}) &= \sum_{\mu_1=0}^b \dots \sum_{\mu_m=0}^b \tau_{\mu_1} \dots \tau_{\mu_m} \int_0^\infty df(t_1) \dots \int_0^\infty df(t_{m-1}) \int_0^\infty dx_1 \dots \int_{x_{m-1}}^\infty \xi^{\tau_m} dx_m, \\ \Psi(\xi, p, z) &= \sum_{m=1}^\infty z^{m-1} \sum_{\mu_1=0}^b \dots \sum_{\mu_m=0}^b \tau_{\mu_1} \dots \tau_{\mu_m} \\ &\quad \times \int_0^\infty df(t_1) \dots \int_0^\infty df(t_{m-1}) \int_0^\infty dx_1 \dots \int_{x_{m-1}}^\infty e^{-p x_m} \xi^{\tau_m} dx_m. \end{aligned}$$

A l'aide de la formule

$$\xi^{\tau_m} = \frac{1}{2\pi i} \int_{-i\infty-\delta}^{i\infty+\delta} e^{-x\zeta} \left[\frac{\xi^{\mu+1}(e^x-1)}{1-\xi e^x} + 1 \right] \frac{d\zeta}{\zeta} \quad (|\xi e^x| < 1, \delta > 0, x \neq 0, 1, \dots)$$

on déduit pour Ψ l'équation intégrale

$$\Psi(\xi, p, z) = \frac{p^s - z^s}{p^s(p-z)} + \frac{z^s}{2\pi i} \int_{-i\infty-\delta}^{i\infty+\delta} \Psi(e^{-x}, p, z) \varepsilon(-\zeta) \left[\frac{\xi^{\mu+1}(e^x-1)}{1-\xi e^x} + 1 \right] \frac{d\zeta}{\zeta(p-\zeta)^s}$$

et de là, la relation

$$(1) \quad \Psi(\xi, p, z) f(\xi, p, z) = \frac{p^s - z^s}{p^s(p-z)} - \frac{(-z)^s}{(s-1)!} \left[\frac{\partial^{s-1}}{\partial \zeta^{s-1}} \frac{a(\xi, \zeta)}{\zeta} \Psi(e^{-x}, p, z) \right]_{\zeta=p};$$

nous avons posé ici

$$\varepsilon(z) = \int_0^\infty e^{zt} df(t), \quad [\text{R}(z) \leq 0],$$

$$\pi(\xi) = \sum_{\mu=0}^b \tau_\mu \xi^\mu, \quad a(\xi, \zeta) = \varepsilon(-\zeta) \left[\frac{\xi \pi(\xi)(e^x-1)}{1-\xi e^x} + 1 \right],$$

$$f(\xi, p, z) = 1 - \left(\frac{z}{p} \right)^s \pi(\xi) \int_0^\infty df(t) \xi^{[t]+1} \left[1 + (1-\xi) \frac{(-p)^s}{(s-1)!} \frac{\partial^{s-1}}{\partial p^{s-1}} \frac{e^{p[t]-1-t}}{p(1-\xi e^p)} \right].$$

De l'équation (1) dont le deuxième membre s'annule pour les s zéros $\xi_0(p, z), \dots, \xi_{s-1}(p, z)$ de $f(\xi, p, z)$ qui tendent vers e^{-p} pour $z \rightarrow 0$, on tire les formules

$$(2) \quad \Psi(\xi, p, z) = f^{-1}(\xi, p, z) \frac{p^s - z^s}{p^s(p-z)} \begin{vmatrix} 1 & a_0(\xi, p) & \dots & a_{s-1}(\xi, p) \\ 1 & a_0(\xi_0, p) & \dots & a_{s-1}(\xi_0, p) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ 1 & a_0(\xi_{s-1}, p) & \dots & a_{s-1}(\xi_{s-1}, p) \end{vmatrix} \\ \times \| a_i(\xi_k, p) \|_{i,k=0, \dots, s-1}^{-1}$$

où nous avons écrit

$$a_i(\xi, p) = \frac{\partial^i a(\xi, p)}{\partial p^i} \quad (i = 0, \dots, s-1),$$

et

$$(3) \left\{ \begin{array}{l} \lim_{p \rightarrow z} (p - z) \Psi(\xi, p, z) \\ = \psi(\xi, z) = -f^{-1}(\xi, z, z) f'(1, z, z) \\ \times \begin{vmatrix} a_0(\xi, z) & \dots & a_{s-1}(\xi, z) \\ a_0(\xi_1, z) & \dots & a_{s-1}(\xi_1, z) \\ \dots & \dots & \dots \\ a_0(\xi_{s-1}, z) & \dots & a_{s-1}(\xi_{s-1}, z) \end{vmatrix} \times \begin{vmatrix} \alpha_0(z) & \dots & \alpha_{s-1}(z) \\ a_0(\xi_1, z) & \dots & a_{s-1}(\xi_1, z) \\ \dots & \dots & \dots \\ a_0(\xi_{s-1}, z) & \dots & a_{s-1}(\xi_{s-1}, z) \end{vmatrix}^{-1} \\ [\alpha_i(z) = \frac{d^i}{dz^i} \varepsilon(-z) \left(\frac{1}{1-e^z} + \pi'(1) \right); \xi_1 = \xi_1(z, z), \dots, \xi_{s-1} = \xi_{s-1}(z, z); z < z_0] \end{array} \right.$$

ici, z_0 est toujours l'unique racine positive de $f'(1, z, z) \equiv [df(x, z, z)/dx]_{x=1} = 0$. Ces expressions se simplifient considérablement lorsqu'on remplace l'hypothèse 2 bis par 2°.

Comme précédemment, on a ensuite

$$(4) \quad \sum_{v=0}^{\infty} P_v \xi^v = \psi\left(\xi, \frac{s\eta}{\varepsilon'(0)}\right) \left[\eta \leq \eta_{\max} = \frac{z_0 \varepsilon'(0)}{s} \right]; \quad \sum_{v=0}^{\infty} P_v \xi^v \equiv 0 \quad [\eta > \eta_{\max}],$$

$\varepsilon'(0) = \int_0^{\infty} t df(t)$ et $\eta = [n\varepsilon'(0)/s\zeta]$ étant respectivement l'espérance mathématique de durée d'atterrissage et l'intensité du trafic aérien.

Enfin on trouve pour $s = 1$ (une seule piste)

$$(5) \quad \sum_{v=0}^{\infty} \tilde{P}_v x^v = \varepsilon[-c(1-x)] \psi(e^{-c(1-x)}, c) \quad \left[c = \frac{\eta}{\varepsilon'(0)}, \eta \leq \eta_{\max}; |x| < 1 \right],$$

où \tilde{P}_v est la probabilité pour que, à un instant donné, exactement v avions soient en attente.

Notons que c'est grâce à la règle admise pour l'ordre d'atterrissages des avions (hypothèses 1° et 1 bis) qu'on parvient à établir des formules relativement simples. Par contre, la théorie, accessible elle aussi à nos méthodes, qu'on obtient en supposant, *ceteris paribus*, que pour $s \geq 2$, les avions sont dirigés selon leur ordre d'arrivée sur des pistes libres, s'avère plus compliquée.

AÉRODYNAMIQUE. — Sur une vérification en soufflerie des équations des écoulements plans transsoniques. Note (*) de MM. **ANDRÉ MARTINOT-LAGARDE** et **GÉRARD GONTIER**, présentée par M. Joseph Pérès.

Soit l'équation du mouvement plan permanent irrotationnel d'un fluide compressible non visqueux :

$$(1) \quad [(1+u)^2 - c^2] \frac{\partial u}{\partial x} + 2(1+u)v \frac{\partial u}{\partial y} + (v^2 - c^2) \frac{\partial v}{\partial y} = 0,$$

(*) Séance du 28 mai 1951.

où c est la célérité du son rapportée à la célérité critique a_c , $u = (V_x/a_c) - 1$ et $v = (V_y/a_c)$, V_x et V_y étant les composantes de la vitesse. Nous étudions l'écoulement au voisinage du nombre de Mach $M=1$ en nous donnant sur l'axe Ox la distribution linéaire

$$(2) \quad u = \frac{x}{k} \quad v = 0.$$

En supposant pour u et v un développement en polynôme ⁽¹⁾, en identifiant dans (1) et en supposant le gaz parfait et non conducteur, on obtient pour les lignes à nombre de Mach constant :

$$(3) \quad \frac{y^2}{k^2} = \frac{1}{\gamma+1} \left[\alpha - 2\beta \frac{x}{k} - \frac{1-4\gamma\beta+2\left(\gamma+\frac{2}{3}\right)\beta^2}{1+\left(\gamma+\frac{2}{3}\right)\alpha} \frac{x^2}{k^2} + \dots \right],$$

avec

$$\alpha = \left[1 - \left(\gamma + \frac{2}{3} \right) \frac{A}{2} \right] A + \dots, \quad \beta = \frac{1+\gamma\alpha}{1+\left(\gamma+\frac{2}{3}\right)\alpha}, \quad A = \frac{M^2-1}{\frac{\gamma-1}{2}M^2+1}.$$

Nous avons arrêté les développements aux termes du second degré en nous limitant à x/k et A inférieurs à 0,1. En particulier l'équation de la ligne sonique $M=1$ est

$$(4) \quad \frac{y^2}{k^2} = -\frac{2}{\gamma+1} \frac{x}{k} \left[1 - \left(\gamma - \frac{7}{6} \right) \frac{x}{k} \right].$$

Nous avons cherché à vérifier ces résultats en réalisant un écoulement sensiblement plan et symétrique dans une soufflerie sonique de veine rectangulaire ⁽²⁾ dont les parois inférieure et supérieure sont déformables en cours d'essais. On peut penser à donner à ces parois le profil de paraboles osculatrices à des lignes calculées ⁽³⁾, mais ce serait négliger la couche limite. P. Germain a suggéré de nous imposer directement la distribution de vitesse (2) sur l'axe : nous avons calculé la pression statique correspondante, disposé des prises de pression dans une paroi latérale à hauteur de l'axe et agi sur les vérins jusqu'à obtenir aussi exactement que possible les pressions désirées. Nous l'avons fait avec les données suivantes : largeur de la veine à l'entrée 40 mm, demi-hauteur de la tuyère au col $h=105$ mm, $k=500$ mm.

La figure 1 donne la loi de variation de u réalisée sur l'axe, le profil des parois de la tuyère et le profil parabolique calculé ⁽³⁾. La vérification a consisté à déterminer le nombre de Mach dans la tuyère à partir de la pression mesurée à la paroi (64 prises de pression en dessous de l'axe et 18 au-dessus)

⁽¹⁾ OSWATITSCH-ROTHSTEIN, *Jahrbuch der Deutschen Luftfahrtforschung*, I, 1942, p. 91.

⁽²⁾ G. GONTIER, *La recherche Aéronautique*, 10, 1949, p. 3.

⁽³⁾ P. HARROP et P. J. BRIGHT, *Aér. 2293. R. A. E.*, Octobre 1948.

et à tracer par interpolation les lignes à M constant. La figure 2 donne les lignes expérimentales et les lignes calculées de $M = 0,95$ à $M = 1,05$; les valeurs extrêmes de M sont telles que A et x/k soient assez petits, au plus 0,1. La compa-

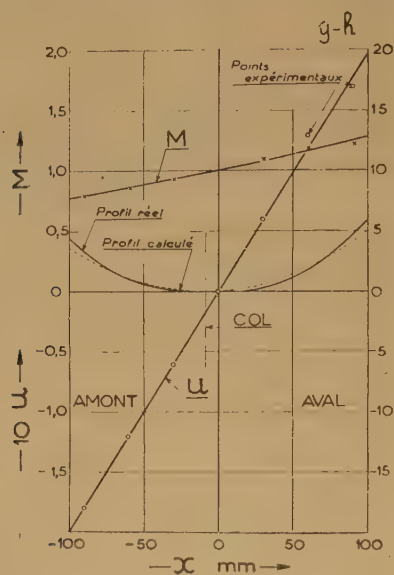


Fig. 1.

Fig. 1. — La position du col a été calculée à partir de (3).

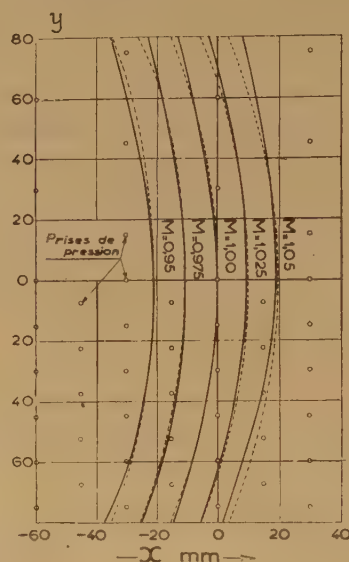


Fig. 2.

Fig. 2. — Lignes expérimentales ———; lignes calculées - - - - -.

raison entre les courbes calculées et les courbes expérimentales est à faire dans la moitié inférieure, mieux connue. Pour $M = 1$, les courbes sont confondues à $0,005h$ près jusqu'à la distance $0,6h$ de l'axe; ensuite la courbe calculée s'écarte de la courbe expérimentale vers le côté subsonique. On voit que l'écoulement réalisé n'est pas tout à fait symétrique. Pour toutes les courbes tracées, les écarts restent inférieurs à $0,04h$.

RELATIONS ENTRE LES PHÉNOMÈNES SOLAIRES ET TERRESTRES. — *Contrôle de l'activité géomagnétique par les centres d'activité solaires distingués par leurs propriétés radioélectriques.* Note (*) de MM. **JEAN-FRANÇOIS DENISSE**, **JEAN LOUIS STEINBERG** et **SIEGFRIED ZISLER**, présentée par M. André Danjon.

Nous nous proposons de montrer qu'on peut mettre en évidence un double contrôle de l'activité géomagnétique par les centres d'activité solaires quand on prend soin de considérer séparément les centres qui sont accompagnés d'une émission radioélectrique et ceux qui ne le sont pas.

(*) Séance du 11 juin 1951.

Ces centres d'activité solaires sont constitués par un ensemble : facules, plage faculaire, taches; nous n'avons retenu dans cette étude que les centres considérés comme les plus importants par l'Observatoire de Meudon (importance 2 et 3 dans l'échelle des Ursigrammes).

Certains de ces groupes actifs se manifestent également par une forte émission radioélectrique que nous enregistrons journalièrement depuis 1948 sur la fréquence de 158 Mc : s.

Cette émission se caractérise par le niveau moyen de son intensité au cours de la journée et par son degré d'agitation. Comme l'importance relative de ces deux caractères est encore inconnue, nous avons défini l'activité radioélectrique par un indice mixte S, somme des deux indices journaliers d'intensité et d'agitation définis suivant le tableau.

Intensité.	Agitation.	Indices.
$p < 10$	nulle ou très faible	0
$10 < p < 20$	moyenne	1
$20 < p < 50$	forte	2
$p > 50$	très forte	3

p = puissance moyenne reçue en 10^{-22} W. m^{-2} (c : s) $^{-1}$.

Nous considérons qu'un centre est radioélectriquement actif si l'indice journalier S prend au moins une fois la valeur 4 pendant la période de 5 jours centrée sur la date de passage du groupe actif au méridien central du Soleil.

On peut ainsi distinguer au cours de la période 1948-1949-1950, 74 centres radioélectriquement actifs : *centre de type A* et 65 centres inactifs : *centre de type B*.

Nous avons enfin appliqué la méthode des époques superposées ⁽¹⁾ à l'indice S d'activité solaire et au caractère magnétique C international en prenant pour origine des temps, le jour du passage au méridien central des centres de l'une des catégories A ou B.

Les moyennes des indices S ainsi disposés conduisent aux courbes *a* et *b* qui illustrent la nette différence entre les deux types de centres, et la directivité notable (courbe *a*) des émissions radioélectriques; cette directivité également reconnue sur d'autres fréquences ⁽²⁾, justifie *a posteriori* la méthode utilisée pour reconnaître l'activité radioélectrique des centres.

Les moyennes des caractères magnétiques mettent en évidence :

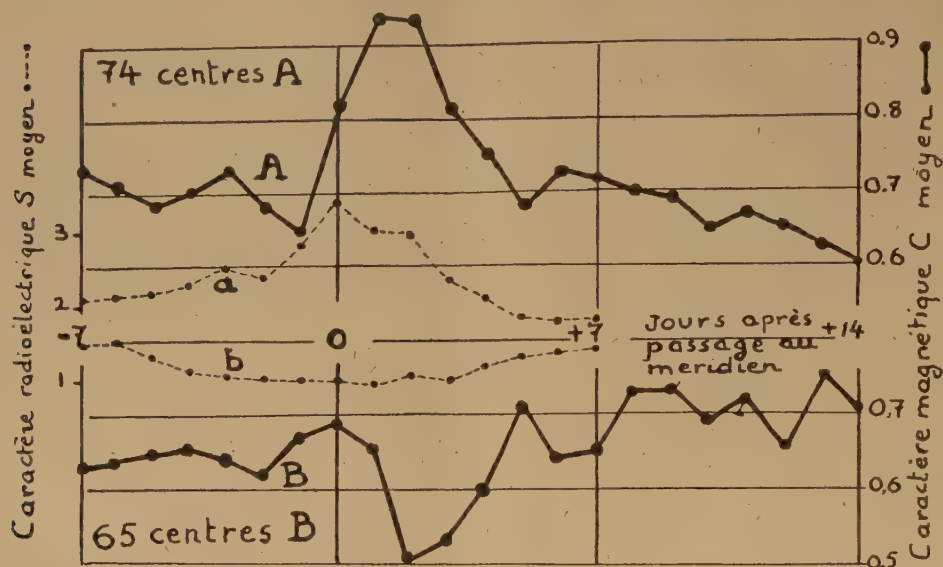
Courbe A : *un maximum accentué* de l'activité magnétique 1 ou 2 jours après le passage d'un centre A au méridien central du Soleil.

Courbe B : *un minimum très régulier* de l'activité magnétique 2 ou 3 jours après le passage d'un centre B.

⁽¹⁾ S. CHAPMAN et J. BARTELS, *Geomagnetism*, Oxford University Press, 1940.

⁽²⁾ M. RYLE, *Report on Progress in Physic.*, 13, 1950, p. 184.

La régularité des courbes A et B ainsi que la persistance des phénomènes principaux au cours de *chaque année considérée individuellement* apporte un poids considérable à la valeur statistique de ces résultats.



L'examen détaillé de l'activité magnétique qui accompagne le passage des centres individuels, montre que l'activité accrue qui suit le passage des centres A, est d'un type *non récurrent* parfois associé à des orages à début brusque.

Les orages récurrents à début progressifs ⁽³⁾ ne sont pas accompagnés d'activité radioélectrique. Si leur contribution est déduite des moyennes A et B, le maximum de la courbe A se dégage plus nettement, alors que la courbe B n'est pas sensiblement modifiée.

PHYSIQUE APPLIQUÉE. — *Contribution à l'étude graphique des régimes thermiques variables.* Note (*) de M. JEAN JACQ, présentée par M. Georges Darrieus.

Nous complétons notre précédente Note ⁽¹⁾, en l'étendant au cas où sont en présence deux types de parois, ainsi qu'éventuellement des masses contenues dans le local considéré.

Nous utiliserons la conjugaison de deux épures de Binder et Schmidt simultanées avec axe commun de température du local, comme l'ont fait

⁽³⁾ E. THELLIER et O. THELLIER, *Comptes rendus*, 227, 1948, p. 1044.

(*) Séance du 11 juin 1951.

⁽¹⁾ *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 1292.

M. M. Véron ⁽²⁾ et M. René Dupuy ⁽³⁾. Cet artifice et l'emploi d'échelles d'épaisseurs réduites inversement proportionnelles aux surfaces en présence leur ont respectivement permis de tracer simultanément la double distribution des températures dans les deux murs, connaissant la température du fluide, et de déterminer la répartition instantanée, entre deux parois, d'un flux constant donné.

A l'aide d'un pôle auxiliaire ⁽¹⁾ nous étendons cette construction au cas d'un flux variable en fonction de $T_i(t)$.

1° Lors de l'étude de la mise en température d'une enceinte, il est très désirable de ramener les parois de cette enceinte à deux types principaux (parois intérieures et parois extérieures), définis par leurs conditions limites propres. On peut ainsi mieux préciser le rôle que joue chaque type de paroi, et étudier les répercussions dues à la modification de la structure des deux types de parois principales considérées.

Soient alors T_{pe} et T_{pi} les températures de paroi sur les faces internes des parois intérieures et extérieures, et S_{pi} la surface de paroi intérieure pour 1 m² de paroi extérieure opaque. Avec les notations déjà employées dans notre Note antérieure, le bilan calorifique instantané rapporté à 1 m² de paroi extérieure opaque devient

$$\varphi(t) = K_R S_R [T_R(t) - T_i(t)] = 1 h_{i_1} [T_i(t) - T_{pe}(t)] + S_{pi} h_{i_2} [T_i(t) - T_{pi}(t)] + [K_v S_v + c_a V_a] [T_i(t) - T_e(t)].$$

Or, à la limite interne des parois extérieure et intérieure d'épaisseur réduite $\xi = (x/\lambda)$, on a respectivement

$$h_{i_1} [T_i(t) - T_{pe}(t)] = - \left(\frac{\partial T}{\partial \xi} \right)_{\xi_e=0}, \quad S_{pi} h_{i_2} [T_i(t) - T_{pi}(t)] = - \left(\frac{\partial T}{\partial \xi} \right)_{\xi_i=0}.$$

En combinant il vient

$$\begin{aligned} - \left[\left(\frac{\partial T}{\partial \xi} \right)_{\xi_e=0} + \left(\frac{\partial T}{\partial \xi} \right)_{\xi_i=0} \right] &= \frac{T_i(t) - T_{pe}(t)}{\frac{1}{h_{i_1}}} + \frac{T_i(t) - T_{pi}(t)}{\frac{1}{h_{i_2} S_{pi}}} \\ &= K_R S_R [T_R(t) - T_i(t)] - [K_v S_v + c_a V_a] [T_i(t) - T_e(t)]. \end{aligned}$$

On obtient

$$(3) \quad \lg \alpha_i + \lg \alpha_e = \frac{T_i(t) - T_{pe}(t)}{\frac{1}{h_{i_1}}} + \frac{T_i(t) - T_{pi}(t)}{\frac{1}{h_{i_2} S_{pi}}} = \frac{T_R(t) - T_i(t)}{K_R S_R + K_v S_v + c_a V_a}.$$

La figure 3 traduit :

$$\frac{T_i(t) - T_{pe}(t)}{\frac{1}{h_{i_1}}} = \lg \alpha_e = \frac{BD}{C_e D} = \frac{C_e F}{FB}, \quad \frac{T_i(t) - T_{pi}(t)}{\frac{1}{h_{i_2} S_{pi}}} = \lg \alpha_i = \frac{BE}{EC_i} = \frac{FA_e}{FB}$$

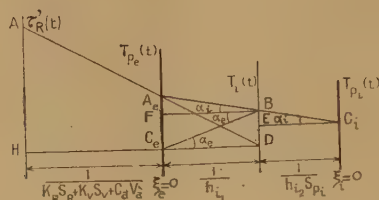
⁽²⁾ *Technique moderne*, 1-15 avril et 1-15 juin 1950.

⁽³⁾ Rapport inédit au Centre scientifique et technique du Bâtiment.

et (3) devient

$$\frac{\tau'_R(t) - T_i(t)}{I} = \frac{C_e A_e}{C_e D} \cdot \frac{1}{K_R S_R + K_V S_V + c_a V_a}$$

Ce qui signifie que DA_e passe par un pôle A à l'abscisse $1/(K_R S_R + K_V S_V + c_a V_a)$ d'ordonnée $\tau'_R(t)$.



D'où la construction : Connaissant $T_i(t - \Delta t)$, $T_{pe}(t - \Delta t)$ et $T_{pi}(t - \Delta t)$, il est possible de situer les points C_e , B, C_i donc D à l'instant antérieur $t - \Delta t$. Joignons D (au temps $t - \Delta t$) à A (au temps t), ce qui donne A_e (au temps t) qui, joint à C_i (au temps $t - \Delta t$) donne B' (au temps t), d'où les deux nouvelles constructions de Binder et Schmidt, donnant C'_i et C'_e à l'instant t . Par son ordonnée, le point B' fournit la nouvelle température T_i à cet instant t , en même temps que la répartition du flux entre les deux murs, etc.

2° Si l'enceinte contient des masses prenant instantanément la température intérieure $T_i(t)$, il faut à $\varphi(t)$ ajouter $\Sigma mc_m \Delta T_i(t)$, Σmc_m étant la somme de leurs masses calorifiques rapportées au mètre carré de surface extérieure opaque, c_m leur chaleur spécifique et $\Delta T_i(t)$ l'élévation de la température intérieure pendant un intervalle de temps Δt .

Le bilan calorifique instantané s'écrit

$$\varphi(t) = [T_i(t) - T_e(t)] [K_V S_V + c_a V_a] + h_i [T_i(t) - T_p(t)] + \Sigma mc_m \Delta T_i(t),$$

avec

$$h_i [T_i(t) - T_p(t)] = - \left(\frac{\partial T}{\partial \xi} \right)_{\xi=0}$$

et où le terme

$$\Sigma mc_m \Delta T_i(t) = [T_i(t) - T_i(t - \Delta t)] [\Sigma mc_m]$$

est assimilable à $-(\partial T / \partial \xi)_{\xi=0}$. Il vient alors

$$- \left[\left(\frac{\partial T}{\partial \xi} \right)_{\xi=0} + \left(\frac{\partial T}{\partial \xi} \right)_{\xi=0} \right] = \frac{T_i(t) - T_p(t)}{\frac{1}{h_i}} + \frac{T_i(t) - T_i(t - \Delta t)}{\frac{1}{\Sigma mc_m}} = \frac{\tau'_R(t) - T_i(t)}{\frac{1}{K_V S_V + c_a V_a}},$$

ce qui ramène au cas des deux parois opaques de types différents avec $T_{pi}(t)$ remplacé par $T_{pm}(t)$.

Nous avons donc la même construction graphique en prenant, à chaque instant t , pour $T_{\rho_m}(t)$, la valeur de $T_i(t - \Delta t)$ à l'instant antérieur $t - \Delta t$.

3° Il est possible d'étendre cette construction au cas mixte où interviennent à la fois deux types de parois et des masses prenant instantanément la température intérieure.

ÉLECTRICITÉ. — *Contribution à l'étude des pertes par brouillard dans les lignes de transport d'énergie électrique à haute tension continue.* Note de M. **ROBERT COCHET**, présentée par M. Jean Cabannes.

Le brouillard est une cause de perte de puissance dans les lignes de transport d'énergie électrique. Il est intéressant de prévoir au bout de combien de temps après l'apparition du brouillard, une ligne HT émet des ions. Dans ce but, nous avons étudié, en fonction de la vitesse d'écoulement de l'air brumeux, la captation de gouttelettes de brouillard par un conducteur cylindrique.

Dans une note précédente ⁽¹⁾ nous avons supposé la vitesse de l'air négligeable. Lorsque la vitesse d'écoulement de l'air, loin d'un conducteur HT est faible, les forces d'inertie modifient peu les trajectoires des gouttelettes et le mouvement d'une gouttelette de brouillard en un point M est déterminé par la composition de la vitesse de la gouttelette par rapport à l'air et la vitesse d'écoulement de l'air en ce point.

Dans un plan perpendiculaire aux génératrices du cylindre, prenons comme origine le centre de la section droite du conducteur et comme vecteur origine \vec{Ox} dirigé dans le sens de l'écoulement supposé horizontal. En désignant par \vec{V}_0 la vitesse de l'air au loin, dans l'hypothèse d'un écoulement potentiel, la vitesse de l'air au point M(ρ, θ) est donnée par ses composantes radiale V'_r et circulaire V'_c :

$$V'_r = V_0 \left(1 - \frac{D^2}{4\rho^2} \right) \cos \theta, \quad V'_c = -V_0 \left(1 + \frac{D^2}{4\rho^2} \right) \sin \theta.$$

En posant $\alpha = \lambda(3E_0^2 D^2 / 16\pi \partial g)$ et $\beta = (\partial g d^2 / 18 \partial' v)$ la vitesse relative de la gouttelette est donnée par ses composantes radiale v_r et circulaire v_c ,

$$v_r = -\frac{\alpha\beta}{\rho^2} - \beta \sin \theta, \quad v_c = -\beta \cos \theta$$

déduites de l'équation vectorielle ⁽²⁾,

$$(1) \quad -\frac{18 \partial' v}{d^2} \vec{v} - \partial \vec{g} - \lambda \frac{3}{16\pi} \frac{E_0^2 D^2}{\rho^4} \vec{\rho} = 0.$$

⁽¹⁾ *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 1045-1047.

⁽²⁾ M. PAUTHENIER et R. COCHET, *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 213.

La composition des vitesses et l'élimination du temps donne l'équation différentielle des trajectoires :

$$(2) \quad d\rho \left[(\beta \cos \theta + V'_0 \sin \theta) + \frac{V'_0 D^2 \sin \theta}{4\rho^2} \right] + \rho \left[\rho(-\beta \sin \theta + V'_0 \cos \theta) - \frac{V'_0 D^2 \cos \theta}{4\rho} - \frac{\alpha\beta}{\rho^2} \right] = 0.$$

Dans une Note précédente (1) nous avons admis $\lambda = 1$ et $\hat{c} = 1$ U. C. G. S.

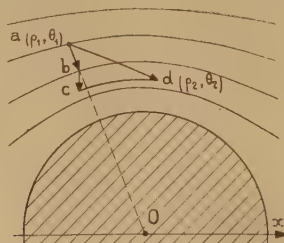
Dans le cas particulier où $E = 0$ (ligne non chargée) nous avons $\alpha = 0$ et l'équation (2) admet pour solution :

$$(\beta \cos \theta + V'_0 \sin \theta)\rho^2 - K\rho - V'_0 \frac{D^2}{4} \sin \theta = 0.$$

Il résulte de la discussion mathématique que le *coefficient de captation*, dont nous rappelons plus loin la définition, admet, dans ce cas particulier, pour valeur $\gamma = \beta/\sqrt{V_0'^2 + \beta^2}$.

Dans le cas d'une ligne sous tension, E_0 est différent de zéro : en chaque point du plan, le vecteur vitesse est déterminé en grandeur et en direction, une méthode classique d'intégration graphique permet d'obtenir l'allure des trajectoires.

Pratiquement, nous traçons les lignes d'écoulement de l'air autour du conducteur et les courbes $V' = \text{const.}$, ce qui nous donne en chaque point la vitesse d'entraînement de la gouttelette. Puis, partant d'un point $a(\rho_1, \theta_1)$ du plan, nous portons le vecteur $\vec{ab} = -(\alpha\beta/\rho^3)(\vec{\rho}_1/\rho_1)\Delta t$ puis $\vec{bc} = \beta(\vec{g}/g)\Delta t$ et enfin un élément d'une ligne d'écoulement passant par c et de longueur $\vec{cd} = \vec{V}'\Delta t$. Le segment $\vec{ad} = \vec{V}\Delta t$ représente un élément de trajectoire (*fig. 1*).



Au point $d(\rho_2, \theta_2)$ nous faisons une construction semblable et nous traçons ainsi de proche en proche une trajectoire passant par a .

Les gouttelettes qui rencontreront le cylindre sont séparées de celles qui ne les rencontreront pas par deux trajectoires limites, seules intéressantes. Pour les obtenir, nous traçons le lieu des points où la vitesse radiale V_r s'annule en changeant de signe, cette courbe admettant pour équation

$$\rho^3(V'_0 \cos \theta - \beta \sin \theta) - \rho V'_0 \frac{D^2}{4} \cos \theta - \alpha\beta = 0.$$

puis le lieu des points où la vitesse circulaire V_c s'annule en changeant de signe, cette courbe admettant pour équation

$$\rho^2 (\beta \cos \theta + V_0' \sin \theta) + V_0' \frac{D^2}{4} \sin \theta = 0.$$

Nous prenons ensuite comme point de départ de chaque trajectoire limite un point voisin de l'intersection de ces deux courbes.

Le *coefficient de captation* γ est alors déterminé par le rapport de l'écartement des trajectoires limites, au loin, au diamètre du cylindre.

Dans les conditions où cette méthode graphique s'applique, les relations de similitude peuvent s'écrire

$$\left(\frac{\partial' \nu}{\partial g} \right) \frac{V_0'}{d^2} = \text{const.} \quad \text{et} \quad \left(\frac{\lambda}{\partial g} \right) \frac{E_0^2}{D} = \text{const.}$$

Nous avons évalué par cette méthode les valeurs du coefficient de captation pour des valeurs de E_0^2/D comprises entre zéro et 7 700 u. e. s. C. G. S. et des valeurs de V_0'/d^2 comprises entre zéro et $40 \cdot 10^6$ u. C. G. S.

Ces valeurs du coefficient de captation montrent que pour des faibles vitesses l'influence de la tension augmente rapidement avec la vitesse d'écoulement de l'air brumeux.

ÉLECTROMAGNÉTISME. — *Expression générale du champ électromagnétique d'une hélice.* Note de M. **ÉLIE ROUBINE**, présentée par M. Louis de Broglie.

Dans une Note précédente ⁽¹⁾ nous avons donné les expressions des composantes du champ électromagnétique guidé par un circuit hélicoïdal général. Nous allons préciser ici les résultats dans le cas du *fil infiniment mince*, enroulé en hélice sur un cylindre de rayon a . Pour cela il faut raccorder les solutions intérieures au cylindre de rayon a , à celles qui sont valables à l'extérieur. J'exprime simplement les conditions aux limites en considérant le fil comme la limite d'un ruban infiniment mince enroulé d'abord sur le cylindre en spires non jointives et dont je fais tendre ensuite la largeur vers zéro. A la limite, le fil constitue une singularité du champ que l'on peut exprimer au moyen de la fonction de Dirac, à condition de sommer les séries de Fourier qui permettent d'exprimer le champ par la méthode de Cesàro. Avec les notations antérieures, on écrira sur le cylindre :

$$\begin{aligned} (E_r)_{\text{ext}} &= (E_r)_{\text{int}} + A \delta \left(\frac{z}{h} - \theta \right), \\ (E_\theta)_{\text{ext}} &= (E_\theta)_{\text{int}}, \\ (E_z)_{\text{ext}} &= (E_z)_{\text{int}}, \\ (H_r)_{\text{ext}} &= (H_r)_{\text{int}}, \\ (H_\theta)_{\text{ext}} &= (H_\theta)_{\text{int}} + B \sin \alpha \delta \left(\frac{z}{h} - \theta \right), \\ (H_z)_{\text{ext}} &= (H_z)_{\text{int}} - B \cos \alpha \delta \left(\frac{z}{h} - \theta \right); \end{aligned}$$

(1) *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 1748.

où A et B sont des coefficients à déterminer et $(\pi/2) - \alpha$ l'inclinaison de l'hélice sur les génératrices du cylindre [$(h/a) = \operatorname{tg} \alpha$]. En substituant dans ce système les développements du champ donnés par les expressions (1) et (2) de la Note⁽¹⁾ et le spectre uniforme de la fonction périodique de Dirac $\hat{z}[(z/h) - 0]$, on obtient un système compatible, définissant les coefficients A_n , B_n , C_n , D_n . Il est possible d'évaluer A et B en fonction du courant qui parcourt l'hélice. Pour cela on cherche la valeur que prennent les nouvelles expressions sur l'axe de l'hélice et l'on identifie les résultats à ceux du calcul direct qui a fait l'objet d'une Note antérieure⁽²⁾. J'ai obtenu ainsi les résultats suivants :

$$A_n = -\frac{I}{4\pi\omega\varepsilon} [k^2 \cotg \alpha K_{n-1}(\gamma_n a) - \beta \gamma_n K_n(\gamma_n a)],$$

$$B_n = -\frac{I}{4\pi\omega\varepsilon} [k^2 \cotg \alpha K_{n+1}(\gamma_n a) + \beta \gamma_n K_n(\gamma_n a)],$$

$$C_n = -\frac{I}{4\pi\omega\varepsilon} [k^2 \cotg \alpha I_{n-1}(\gamma_n a) + \beta \gamma_n I_n(\gamma_n a)],$$

$$D_n = -\frac{I}{4\pi\omega\varepsilon} [k^2 \cotg \alpha I_{n+1}(\gamma_n a) - \beta \gamma_n I_n(\gamma_n a)],$$

au moyen desquels il est possible de calculer le champ électromagnétique en un point quelconque de l'espace intérieur ou extérieur au cylindre sur lequel est enroulée l'hélice.

La symétrie électromagnétique des champs de Maxwell (invariance des équations de Maxwell par la transformation $\vec{E} \rightarrow \sqrt{(\mu/\varepsilon)} \vec{H}$ et $\vec{H} \rightarrow -\sqrt{(\varepsilon/\mu)} \vec{E}$), permet de montrer qu'on aurait obtenu les mêmes résultats si l'on avait considéré le fil comme la limite d'un ruban infiniment mince et étroit enroulé normalement au cylindre (ruban découpé dans un hélicoïde à plan directeur).

ÉLECTRONIQUE. — *Le magnétron en régime statique de coupure; passage du cas cylindrique au cas plan.* Note (*) de M. **JEAN-LOUP DELCROIX**, présentée par M. Louis de Broglie.

Critique de l'approximation plane dans le cas des magnétrons réels. Existence d'une valeur de b/a pour laquelle le régime de Brillouin et le régime bidromique deviennent identiques. Allure de la distribution de charge d'espace bidromique quand b/a est voisin de cette valeur critique. Passage rigoureux du magnétron cylindrique au magnétron plan.

Les différents régimes statiques de charge d'espace d'un magnétron cylindrique dépendent des trois paramètres a (rayon de la cathode),

(2) *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 221.

(*) Séance du 11 juin 1951.

b (rayon de la surface de coupure), $\Omega = eH/mc$ ⁽¹⁾, ⁽²⁾. A un ensemble de valeurs de ces trois paramètres correspondent, en général, deux régimes totalement distincts : le régime de Brillouin et le régime « bidromique ». Nous avons montré par des considérations d'énergie et de charge d'espace totale que les magnétrons se classent en deux familles distinctes suivant les valeurs de b/a . Ce résultat a été obtenu par l'étude de deux cas limites opposés : le magnétron plan et le magnétron cylindrique de rapport $b/a \geq 1$.

On considère généralement le magnétron plan comme cas limite du magnétron cylindrique quand b/a tend vers 1. Ceci n'est exact en toute rigueur que si a tend simultanément vers l'infini, la différence $b - a$ tendant vers une limite finie. Nous insistons sur cette difficulté car tous les auteurs ont, jusqu'à maintenant, espéré représenter les cas pratiques où b/a est voisin de 1 et a fini par l'approximation plane; méthode qui, évidemment, ne peut être que grossière pour l'étude des magnétrons réels qui fonctionnent, en général, avec b/a voisin de 2. Mais cette méthode est même radicalement fautive et conduit à des résultats qualitativement inexacts. Il importe d'aborder l'étude des magnétrons où b/a est peu supérieur à 1 en partant des équations complètes du cas cylindrique. Nous réservons pour une publication ultérieure le détail des calculs qui sont assez longs. Voici l'exposé des principaux résultats :

1. *Il existe une valeur critique du rapport b/a pour laquelle le régime bidromique se confond identiquement avec le régime de Brillouin.* Cette valeur est voisine de 1,83. Quand $b/a < 1,83$ le régime de Brillouin est seul possible. Quand $b/a > 1,83$, les deux régimes sont possibles et diffèrent d'autant plus que b/a est plus éloigné de la valeur critique.

2. Dans le régime bidromique, on peut définir le temps de transit de la cathode à la surface de coupure. L'intégrale τ qui exprime ce temps est convergente : le temps de transit est fini. Mais si b/a tend vers 1,83, τ croît indéfiniment. Or, la vitesse angulaire des électrons proportionnelle à $\Omega(r/a - a/r)$ ne s'annule que sur la cathode. Il en résulte que les trajectoires comportent alors un grand nombre de révolutions; *les arceaux du régime bidromique se transforment progressivement en spirales.*

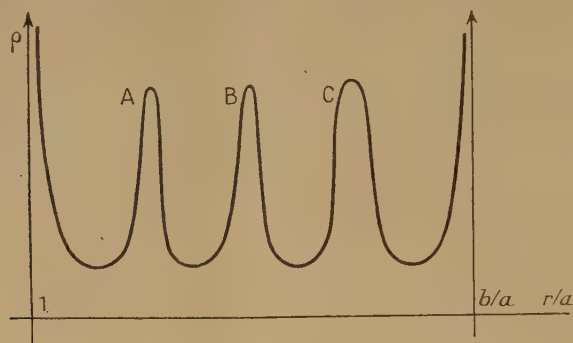
3. Quand b/a est légèrement supérieur à la valeur critique, le nuage électronique bidromique comprend plusieurs *anneaux intermédiaires de densité maximum* (A, B, C sur la figure 1).

Quand b/a tend vers la valeur critique, le nombre des anneaux tend vers l'infini, l'intervalle occupé par chacun d'eux tendant vers zéro. De plus, *entre deux anneaux consécutifs, la distribution de charge d'espace est celle d'un magnétron plan.*

(1) G.-A. BOUTRY et J.-L. DELCROIX, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 1413.

(2) J.-L. DELCROIX, et G.-A. BOUTRY, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 1653.

4. Le magnétron cylindrique correspondant à la valeur critique de b/a est en quelque sorte formé par la juxtaposition d'une infinité de magnétrons plans. Si a est fini, chaque magnétron plan n'occupe qu'un inter-



valle infiniment petit. Mais on peut faire tendre a vers l'infini de telle façon que chacun de ces intervalles devienne fini. Le régime hydromique classique du magnétron plan s'obtient alors en ne conservant de la distribution de charge d'espace que la première période. Il en résulte alors un temps de transit fini. On voit donc que le passage à la limite ne conduit à aucun résultat paradoxal s'il est fait correctement.

SPECTROSCOPIE. — *Excitation de quelques nouvelles raies permises et interdites de AlI dans l'ultraviolet.* Note de M. **SCHAME WENIGER** et M^{me} **RENÉE HERMAN**, présentée par M. Jean Cabannes.

Dans une décharge par arc entre électrodes d'aluminium dans une atmosphère d'azote on a pu mettre en évidence des termes élevés de la série diffuse en absorption et la présence de transitions interdites favorisées par la grande densité de charges spatiales régnant dans l'arc.

Nous nous proposons de donner ici quelques résultats relatifs aux phénomènes lumineux qui se produisent dans une décharge par arc entre électrodes d'aluminium dans une atmosphère d'azote. La pression de l'azote a varié de 1 à 80 kg : cm² et le courant de 4 à 50 A. On observe surtout, en dehors du fond continu, des raies de AlI. Celles-ci sont complexes : on a une raie d'émission un peu élargie à laquelle se superpose une absorption fine et un fond continu entourant la raie qui présente en général une dégradation vers le rouge (spectre *b* de la figure, doublet 2652-2660). Les rapports de ces différentes composantes sont variables suivant les conditions.

À la pression atmosphérique et pour un courant d'une dizaine d'ampères, l'absorption peut être suivie jusqu'à 2090 Å au moins. On observe alors une série de raies en dessous de 2145 Å qui ne figurent pas dans les tables. Les

longueurs d'onde sont données dans le tableau I (colonne 5). L'aspect du spectre (spectre *a* de la figure) ainsi que les écarts entre les raies d'un doublet semblent indiquer qu'il s'agit de termes supérieurs de la série diffuse. Pour le vérifier nous avons tenté d'établir une formule représentant cette série. On sait qu'il s'agit d'une série anormale difficile à représenter par une formule. Nous en avons déterminé deux :

$$(1) \quad \nu = 48\,279,16 - \frac{109\,678,3}{\left[m + 0,08202 - \frac{1,14345}{m} + \frac{10,01505}{m^2} - \frac{11,06438}{m^3} \right]^2}$$

(extension de la formule de Hicks)

$$(2) \quad \nu = 48\,279,16 - \frac{109\,737,1}{\left[n - 0,980532 + \frac{5,521644}{n^2} \right]^2}$$

(formule de Rydberg-Ritz).

Conformément à ce que l'on sait sur les séries anormales, ces formules représentent bien les termes supérieurs seulement. L'ensemble des longueurs d'onde calculées et mesurées figure dans le tableau I.

TABLEAU I.

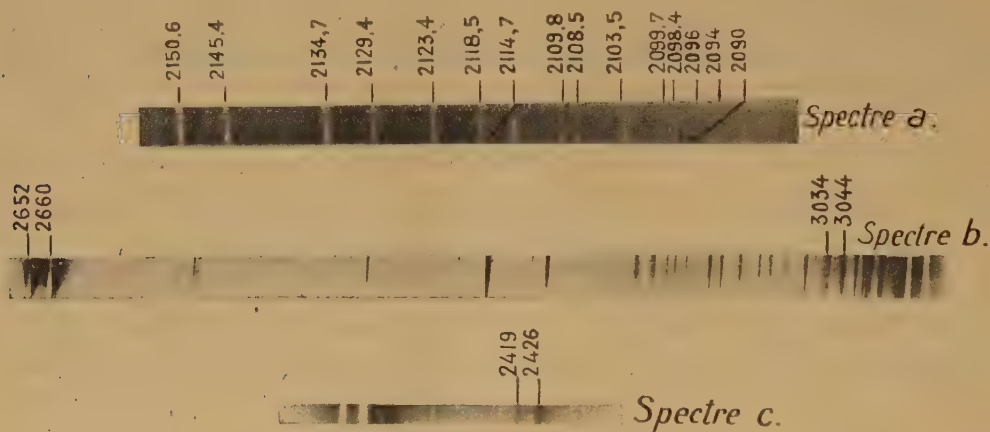
n°.	Calculé		Tables.	Mesures des auteurs.	n°.	Calculé		Tables.	Mesures des auteurs.
	formule (1).	formule (2).				formule (1).	formule (2).		
3...	3092,9	—	92,8	—	10...	2134,3	—	34,7	34,3
	3082,2	80,8	82,1	—		2129,5	29,4	29,4	29,4
4...	2583,2	—	75,1	—	11...	2123,3	—	23,4	23,1
	2575,7	90,9	68,0	—		2118,2	18,2	18,5	18,0
5...	2375,0	—	75,0	—	12...	2114,9	—	—	14,7
	2368,7	70,3	67,1	—		2109,8	9,8	—	9,8
6...	2269,1	—	69,1	—	13...	2108,5	—	—	8,5
	2263,3	62,9	63,4	—		2103,5	3,5	—	3,5
7...	2209,9	—	10,0	—	14...	2103,6	—	—	3,5
	2204,4	3,9	4,6	—		2098,6	98,6	—	98,4
8...	2173,9	—	74,0	—	15...	2099,7	—	—	99,0
	2168,6	68,2	68,8	—		2094,8	94,8	—	(94)
9...	2150,6	—	50,6	50,6					
	2145,4	45,2	45,4	45,4					

On observe également des raies vers 2096 et 2091 qui correspondent à $n=16$. A partir de $n=6$ (2263-2269) l'accord est bon entre les longueurs d'onde calculées par les formules et mesurées. On observe également, quel que soit la pression ou le courant, des doublets dégradés dont l'intervalle est de 112 cm^{-1} que nous avons attribués à des transitions interdites par la règle de sélection odd-even. Nous avons porté dans le tableau II, les longueurs d'onde mesurées et calculées ainsi que les transitions correspondantes.

TABLEAU II.

Mesuré.	Calculé.	Transition.	Mesuré.	Calculé.	Transition.
3033,8	3034,04	$3p^2P_{\frac{1}{2}}^0 - 4p^2P_{\frac{1}{2}}^0$	(2307,7)	2306,9	$3p^2P_{\frac{1}{2}}^0 - 6p^2P_{\frac{1}{2}}^0$
—	3032,58	$\frac{1}{2} \quad \frac{1}{2}$	—	2306,74	$\frac{1}{2} \quad \frac{1}{2}$
—	3044,39	$\frac{1}{2} \quad \frac{1}{2}$	(2313,0)	2312,88	$\frac{1}{2} \quad \frac{1}{2}$
3042,9	3042,92	$\frac{1}{2} \quad \frac{1}{2}$	—	12,72	$\frac{1}{2} \quad \frac{1}{2}$
2419,4	2419,47	$3p^2P_{\frac{1}{2}}^0 - 4f^2F^0$	(2281,0)	2280,8	$3p^2P_{\frac{1}{2}}^0 - 5f^2F^0$
2426,0	2426,05	$\frac{1}{2} \quad \frac{1}{2}$	—	2286,6	$\frac{1}{2} \quad \frac{1}{2}$

Nota. — La raie $3p^2P_{\frac{1}{2}}^0 - 5p^2P^0$ existe mais est très faible et difficile à mesurer.



Les plus caractéristiques sont les deux premières qui sont reproduites sur les spectres *b* et *c* de la figure. L'apparition de ces raies interdites est due ici à une transition forcée par le champ électrique produit par la grande densité de charges existant dans l'arc. L'effet de ce champ est d'ailleurs mis en évidence par la forte dégradation des raies interdites. Le doublet 2419-26 apparaît en effet comme de véritables bandes dégradées vers le rouge.

SPECTROSCOPIE. — Sur les spectres ultraviolets de l'aneurine et de la cocarboxylase en présence de pyruvate d'éthyle et d'un mélange d'acétaldéhyde et d'acide pyruvique. Note (*) de M^{lle} CHRISTIANE DE LOZÉ, présentée par M. Pierre Jolibois.

Les spectres ultraviolets de l'aneurine et de la cocarboxylase présentent deux bandes dont les maxima varient suivant le pH. Nous avons

(*) Séance du 11 juin 1951.

signalé dans une précédente Note que la présence d'acide pyruvique atténuait puis faisait disparaître la bande de plus courte longueur d'onde en milieu acide, les deux bandes en milieu alcalin ⁽¹⁾.

A l'aide du même appareil et avec les mêmes techniques, nous avons étudié les spectres de l'aneurine et de la cocarboxylase en présence de pyruvate d'éthyle puis d'acétaldéhyde.

La cocarboxylase et l'aneurine étaient employées respectivement aux concentrations de 50 mg pour 2500 cm³ et 40 mg pour 2500 cm³ et la solution examinée sous 2 cm³ d'épaisseur. Le pyruvate d'éthyle et l'acétaldéhyde, en raison de leur instabilité en solution, étaient dilués immédiatement avant chaque expérience.

Résultats. — 1° Le pyruvate d'éthyle, pour un rapport moléculaire pyruvate/cocarboxylase de 30, ne modifie en rien la courbe d'absorption : on retrouve inchangée à pH 7 comme à pH 5 les deux bandes caractéristiques. Rappelons que pour le même rapport, l'acide pyruvique faisait disparaître la bande de 2400 Å à pH 5 et diminuait fortement les deux bandes de 2300 et 2700 Å à pH 7.

Si toutefois on laisse saponifier le pyruvate d'éthyle par un séjour prolongé en solution, on constate une modification très analogue à celle produite par une faible concentration d'acide pyruvique.

La différence d'action des deux corps sur le spectre de la cocarboxylase semblerait donc parallèle à leur différence de structure, le blocage de la fonction acide par estérification rendant le pyruvate inactif vis-à-vis de la cocarboxylase.

2° On sait que la décarboxylation de l'acide pyruvique en milieu acide, grâce à la carboxylase de levure, conduit à l'acétaldéhyde. Ce produit de dégradation n'a aucun effet propre sur le spectre de la cocarboxylase; même pour un rapport moléculaire acétaldéhyde/cocarboxylase de 2300, on obtient toujours à pH 3 et pH 5 les bandes caractéristiques du coferment.

D'autre part, la présence d'acétaldéhyde n'empêche pas l'effet de l'acide pyruvique. Si l'on examine une solution contenant de la cocarboxylase en présence d'un excès d'acide pyruvique à laquelle on a ajouté 70 molécules d'acétaldéhyde pour une molécule d'acide pyruvique, les modifications spectrales de la cocarboxylase persistent inchangées.

En somme, il apparaît que l'action de l'acide pyruvique sur le spectre de la cocarboxylase et de l'aneurine est conditionné par la présence de la fonction acide libre. Lorsqu'elle est bloquée par estérification, le phénomène ne se produit pas.

D'autre part, l'acétaldéhyde, produit de la décarboxylation enzymatique

(1) H. LENORMANT et C. DE LOZÉ, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 1426.

dont la cocarboxylase est le coenzyme, n'a pas d'effet propre sur le coferment et ne gêne pas l'inter-réaction coferment-acide pyruvique, du moins dans les conditions expérimentales forcément assez limitées.

MAGNÉTO-OPTIQUE. — *Variation thermique de l'effet Faraday dans l'oxygène liquide.* Note de M. **FRANÇOIS GAUME**, présentée par M. Jean Cabannes.

Deux mesures seulement, à notre connaissance, ont été publiées concernant l'effet Faraday dans l'oxygène liquide. Harms ⁽¹⁾ indique, pour le rapport des rotations magnétiques de l'oxygène liquide et du sulfure de carbone, la valeur 0,20 avec une erreur possible de 10 %. Chaudier ⁽²⁾ a mesuré la constante de Verdet de l'oxygène liquide pour plusieurs longueurs d'onde. Il trouve en particulier $\Lambda = 0,782 \cdot 10^{-2}$ pour $\lambda = 5\,890 \text{ \AA}$, et $\Lambda = 0,862 \cdot 10^{-2}$ pour $\lambda = 5\,461 \text{ \AA}$. Mais, la température et la composition du liquide utilisé ne sont pas connues exactement, et la variation thermique n'est pas mesurée. Cette variation présentant un grand intérêt en raison du caractère paramagnétique de l'oxygène, il nous a semblé utile de l'étudier.

Les mesures sont effectuées dans le Grand Électro-Aimant de Bellevue, pour la longueur d'onde $5\,461 \text{ \AA}$, au moyen du vase Dewar construit et utilisé par M. Lainé pour ses mesures de biréfringence magnétique ⁽³⁾. L'oxygène utilisé, chimiquement pur, est préparé par chauffage du permanganate de potassium pur. La température est mesurée au moyen d'un thermomètre à tension de vapeur d'oxygène, à moins de $0^{\circ},1$ près (sauf pour la température la plus basse pour laquelle l'imprécision est de l'ordre de $\pm 0^{\circ},2$), d'après les tables de tensions de vapeur de l'oxygène publiées par Cath ⁽⁴⁾. Les rotations magnétiques sont déterminées par comparaison avec celle de l'eau pure ⁽⁵⁾. Le pouvoir rotatoire magnétique spécifique $[\Lambda] = \Lambda/d$ est calculé d'après les mesures de densité de Mathias et Kamerlingh Onnes ⁽⁶⁾ qui semblent les plus précises, et la rotativité magnétique ⁽⁷⁾ d'après les mesures d'indices de réfraction de Johns et Wilhelm ⁽⁸⁾ pour la raie $\lambda = 5\,461 \text{ \AA}$.

L'erreur possible sur les valeurs de la constante de Verdet est de l'ordre de deux ou trois unités du dernier chiffre significatif. Elle est plus élevée pour le pouvoir rotatoire magnétique spécifique et pour la rotativité, dont le calcul fait intervenir d'autres résultats.

⁽¹⁾ *Phys. Z.*, 4, 1902, p. 158.

⁽²⁾ *Comptes rendus*, 156, 1913, p. 1008 et 1529.

⁽³⁾ *Comptes rendus*, 196, 1933, p. 1218 et 1594.

⁽⁴⁾ *Comm.*, LEIDEN, n° 152 d, 1917.

⁽⁵⁾ R. DE MALLEMANN, P. GABIANO et F. SUHNER, *Comptes rendus*, 202, 1936, p. 837.

⁽⁶⁾ *Comm.*, LEIDEN, n° 117, 1911.

⁽⁷⁾ R. DE MALLEMANN, *Ann. Phys.*, 11^e série, 17, 1942, p. 360.

⁽⁸⁾ *Can. Journ. of Research*, 15, sect. A, 1937, p. 101.

Température (en °K).	Pression de vapeur de l'oxygène (mm de mercure).	Constante de Verdet Λ (mm : gauss.cm).	Pouvoir rotatoire magnétique spécifique $[\Lambda]$.	Rotativité $\frac{[\Lambda] \cdot 9n}{(n^2 + 2)^2}$.
63,4.....	12	$10^{-2} 0,945$	$10^{-2} 0,743$	
67,7.....	30	0,918	0,732	$10^{-2} 0,651$
71,0.....	56	0,894	0,722	0,643
74,6.....	101	0,872	0,714	0,637
78,4.....	179	0,849	0,705	0,630
79,6.....	209	0,842	0,702	0,628
84,8.....	412	0,808	0,689	0,618
89,2.....	685	0,783	0,680	0,612
90,1.....	753	0,776	0,677	0,610
92,2.....	937	0,761	0,670	0,604
93,4.....	1 061	0,753	0,668	
94,6.....	1 181	0,747	0,666	

Les résultats montrent que la constante de Verdet Λ est une fonction rapidement décroissante de T , et sensiblement linéaire dans le domaine étudié. La décroissance est moins rapide, mais encore importante pour le pouvoir rotatoire magnétique spécifique $[\Lambda]$ et même pour la rotativité. En particulier, il est intéressant de remarquer que la variation thermique de $[\Lambda]$ à basse température est de même sens que celle, très faible, observée sur le gaz par MM. De Mallemann, Suhner et Grange⁽⁹⁾. On constate, comme on pouvait s'y attendre, que la rotativité, sensiblement constante pour une substance diamagnétique, même lors des changements d'état, varie beaucoup pour un corps paramagnétique comme l'oxygène, ainsi que le montre le tableau ci-dessous :

Substances.	État.	Température (°C).	Pression (mm de mercure).	Rotativité pour la raie verte $\lambda = 5461 \text{ \AA}$ (mm : gauss.cm).
Chlorure d'éthyle ⁽¹⁰⁾	liquide	1,5	—	$10^{-2} 1,36$
	gaz	30,25	979	1,41
Benzène ⁽¹⁰⁾	liquide	20	—	2,97
	gaz	85	742	2,99
Anhydride sulfureux ⁽¹⁰⁾	liquide	—	—	1,19
	gaz	31,5	2 134	1,17
(Substances diamagnétiques.)				
Oxygène.....	liquide	-205,4	30	0,651
	"	-180,9	937	0,604
	gaz ⁽⁹⁾	+7,5	3 102	0,397
	"	64	—	0,393
(Substance paramagnétique.)				

(⁹) *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 1049.

(¹⁰) P. GABIANO, *Ann. Phys.*, 20, 1933, p. 68.

PHYSIQUE MOLÉCULAIRE. — *Détermination, au moyen des spectres d'absorption infrarouges du degré de polymérisation de sels métalliques minéraux.* Note de MM. CLÉMENT DUVAL et JEAN LECOMTE, présentée par M. Jean Cabannes.

On sait que les spectres d'absorption infrarouges de polymères organiques, liquides ou solides, varient avec le degré de polymérisation, cette transformation ayant été signalée, pour la première fois par l'un de nous, il y a une douzaine d'années à propos du cyclopentadiène. Pour les composés minéraux en dehors de métaphosphates, à notre connaissance, aucune application de ce genre ne semble avoir encore été faite.

Poursuivant systématiquement l'examen des sels minéraux, nous avons étudié, à l'état de poudres, par la méthode habituelle, *des nitrites, des chlorites et des métaborates métalliques*, qui renferment tous le groupement XO_2 . Il n'y a aucune difficulté à identifier, dans le cas des nitrites et des chlorites, les deux vibrations de valence et la vibration de déformation de l'ion XO_2 , considéré comme un modèle angulaire à trois masses : les interprétations seront données dans un autre recueil. Par contre, avec les métaborates, qui n'avaient pas été étudiés antérieurement dans l'infrarouge, le nombre des bandes mesurées entre 6 et 16 μ . dépasse de beaucoup celui que l'on attendrait. Il atteint, en particulier, une dizaine, dont cinq correspondent à une absorption intense avec le métaborate de baryum. *Cette multiplication des régions d'opacité est incompatible avec l'existence d'un ion aussi simple que BO_2 .*

Pour des produits fraîchement préparés, nous pensons qu'il faut considérer une formule double $(\text{BO}_2)_2$. Nous ne pouvons pas choisir, pour BO_2 , entre le modèle linéaire symétrique, proposé par J. R. Nielsen et N. E. Ward ⁽¹⁾, ou un modèle angulaire symétrique; mais nous devons admettre que les deux ions BO_2 sont accouplés de manière à ce que l'ensemble possède un centre de symétrie. Dans ces conditions, le spectre sera évidemment plus complexe que si l'on considère un seul ion et il correspond assez bien à ce que nous avons observé. Deux bandes entre 1250 et 1350 cm^{-1} s'interprètent comme des vibrations de valence et une bande vers 815 cm^{-1} comme une vibration de déformation symétrique des deux ions BO_2 couplés. L'identification d'une vibration gauche vers 1000-1036 cm^{-1} est moins sûre.

Passant à des *métaborates de préparation ancienne*, le spectre infrarouge se modifie totalement. Avec un échantillon de métaborate de plomb, obtenu et analysé par l'un de nous il y a une vingtaine d'années, il apparaît une bande nouvelle, extrêmement large (elle s'étend sur 150 cm^{-1} environ), dont le centre se trouve approximativement vers 950 cm^{-1} . Les métaborates de baryum et de sodium possèdent aussi, dans la même région, une bande d'absorption

(¹) *J. Chem. Phys.*, 5, 1937, p. 201.

qui n'existe pas avec le produit frais. De même les maxima, que nous avons attribués ci-dessus aux vibrations de valence ou de déformation de BO_2 , disparaissent avec les produits anciens ou bien sont nettement déplacés. Nous pensons qu'il ne s'agit plus de $(\text{BO}_2)_2$, comme pour un composé qui vient d'être obtenu, mais de $(\text{BO}_2)_n$. La polymérisation d'ailleurs se présente comme plus rapide pour le sel de baryum que pour celui de plomb. Pour le sel de sodium commercial, dont la date de préparation nous est inconnue, à côté de $(\text{BO}_2)_n$ subsiste encore une certaine proportion de $(\text{BO}_2)_2$.

Pour voir s'il ne serait pas possible d'attribuer à la présence d'impuretés la multiplication des bandes des métaborates métalliques, nous avons étudié le spectre infrarouge du borax et d'orthoborates métalliques : si ces substances existent dans les métaborates, elles ne s'y trouvent qu'à l'état de traces.

Mais, avec les orthoborates, nous avons retrouvé le même phénomène qu'avec les métaborates : les bandes sont beaucoup trop nombreuses pour qu'il puisse s'agir de l'ion BO_3 . Précédemment, M. K. Sen et A. K. Sen-Gupta ⁽²⁾ avaient déjà étudié six ortho-borates dans notre région (6-15 μ) ; et, malgré la douzaine de bandes qu'ils avaient observées en moyenne, ils avaient cru pouvoir adopter pour l'ion BO_3 une structure plane et symétrique (B au centre d'un triangle équilatéral formé par les trois O). Nos résultats ne nous permettent pas de décider si cet ion BO_3 se présente comme réellement plan ou comme pyramidal, mais certainement, dans les orthoborates, il existe sous la forme d'un polymère, tel que $(\text{BO}_3)_2$. Remarquons toutefois que le couplage a lieu, non plus comme avec $(\text{BO}_2)_2$ de manière à faire apparaître un sens de symétrie, mais de telle sorte à ce qu'il n'existe pas de centre de symétrie, afin d'obtenir un plus grand nombre de vibrations actives en absorption.

Si l'on admet cette hypothèse, on trouve bien, entre 1000 et 1450 cm^{-1} , quatre régions de forte absorption, qui proviennent des vibrations de valence des deux ions BO_3 couplés, et quatre vibrations de déformation entre 720 et 900 cm^{-1} environ. (Si l'on adopte une structure plane de BO_3 , ces dernières se partagent en deux planes et deux gauches). Les quatre vibrations restantes sont à chercher vers des fréquences plus basses que celles que nous pouvons atteindre. Les ordres de grandeur, que nous avons adoptés pour ces différentes vibrations, semblent raisonnables, quand on les compare aux résultats pour d'autres ions XO_3 , en particulier pour les dithionates métalliques, que nous avons étudiés précédemment ⁽³⁾. Seulement, étant donné la différence des poids atomiques de S et B, il est normal de trouver, pour les mêmes vibrations de $(\text{SO}_3)_2$ et de $(\text{BO}_3)_2$, des nombres d'ondes plus faibles dans le cas des borates. De plus, pour les dithionates, il s'agit de deux pyramides SO_3 , réunies par les deux atomes de soufre de manière à faire apparaître, soit un

(2) *Indian J. Phys.*, 9, 1935, p. 433.

(3) *Bull. Soc. Chim.*, 11, 1944, p. 376.

centre de symétrie, soit un axe ternaire, tandis que, pour les orthoborates, nous avons spécifié qu'il s'agissait d'un couplage ne faisant pas intervenir de tels éléments de symétrie.

Il reste d'ailleurs un certain nombre de régions d'absorption plus faibles qui échappent à notre classification, ce qui permet de ne pas exclure de plus hauts polymères comme $(\text{BO}_3)_3$.

Ainsi donc, un simple dénombrement des bandes d'absorption infrarouges, situées entre 6 et 15 μ environ, permet-il de déceler la polymérisation de sels minéraux, comme le méta- ou les ortho-borates, même dans le cas où les méthodes habituellement utilisées pour la mesure des masses moléculaires ne s'appliquent pas.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Sur la diffusion en arrière des électrons.*

Note de MM. **GEORGES CHARPAK** et **FRANCIS SUZOR**, présentée par M. Frédéric Joliot.

Nous avons décrit dans plusieurs Notes ⁽¹⁾ nos expériences relatives à la diffusion en arrière du rayonnement β , dans un angle solide 2π , par la feuille d'aluminium servant de support à la source radioactive. Nous avons étudié la montée rapide à ses débuts de la courbe donnant la proportion de rayonnement diffusé en arrière en fonction de l'épaisseur du support pour les radioéléments β , ^{60}Co , ^{22}Na et ^{32}P ; ayant obtenu ces mêmes courbes pour les émetteurs électroniques $^{99}\text{Tc}^*$ et $^{115}\text{In}^*$ nous avons trouvé qu'elles étaient incompatibles avec celles des radioéléments β en tenant compte de la forme connue de leurs spectres énergétiques; c'est pourquoi nous avons dans ces Notes ⁽¹⁾ émis l'hypothèse que la particule β pourrait être un électron excité, dont la perte de l'énergie d'excitation par chocs entraînerait une diffusion différente de celle des électrons. Afin d'éliminer les erreurs qui peuvent s'introduire en calculant l'influence des électrons très peu énergiques des spectres β ou ceux des électrons Auger dans le cas des isomères, nous avons repris les expériences ⁽²⁾ de la façon suivante.

La source était déposée sur une feuille d'aluminium d'épaisseur x et mise en sandwich entre celle-ci et une feuille d'aluminium d'épaisseur h variable; le rayonnement compté à travers x permettait d'obtenir la proportion diffusée en arrière dans un angle solide 2π par la feuille d'épaisseur h en fonction de h . Les électrons dont le parcours est inférieur à x n'interviennent pas et de plus la mesure effective pour $h = 0$ est possible, ce qui évite l'extrapolation qui était nécessaire dans les premières expériences. Nous appelons $P(x)$ l'ordonnée de la courbe ainsi obtenue pour la valeur $h = 1 \text{ mg} \cdot \text{cm}^2$ d'aluminium; $P(x)$ est

⁽¹⁾ *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 1471; 232, 1951, p. 322 et 720.

⁽²⁾ *Journal de Physique* (sous presse).

donc la proportion (exprimée en pour-cent) de rayonnement diffusé en arrière par $1 \text{ mg} \cdot \text{cm}^2$ à travers $x \text{ mg} \cdot \text{cm}^2$. Nous appelons de même $\sigma(x)$ la proportion de rayonnement diffusé en arrière à travers $x \text{ mg} \cdot \text{cm}^2$ par une épaisseur saturante d'aluminium. L'étude en fonction de x des nuclides ^{35}S , ^{60}Co et ^{32}P ainsi que la connaissance des spectres de ces nuclides et de l'absorption par $x \text{ mg} \cdot \text{cm}^2$ d'aluminium nous a permis d'obtenir sans grande ambiguïté les fonctions $P(x)$ pour des raies β monocinétiques. Nous avons trouvé par exemple pour une raie β de 120 keV :

$$P(1) = 21,5 \pm 2 \%, \quad P(6) = 18 \pm 2 \%, \quad P(10) = 11 \pm 2 \%.$$

Les premières expériences publiées que nous avons faites avec le $^{99}\text{Tc}^*$ donnaient $P(1) = 10 \pm 2 \%$ et $\sigma(6) = 15 \%$ (les erreurs indiquées sont de caractère statistique). Utilisant une source de $^{99}\text{Tc}^*$ dont la préparation avait été améliorée, nous avons obtenu les courbes de diffusion en arrière pour la raie électronique de 120 keV à travers $x = 1$ et $x = 6 \text{ mg} \cdot \text{cm}^2$ d'aluminium; ces nouvelles expériences nous ont donné

$$P(1) = 23 \pm 1 \%, \quad P(6) = 20,5 \pm 1 \% \quad \text{et} \quad \sigma(6) = 29 \%.$$

Un accord entre rayonnement β et électrons du même ordre que celui ainsi obtenu pour une énergie de 120 keV a été trouvé pour l'énergie de 320 keV en utilisant les électrons émis par le nuclide $^{115}\text{In}^*$; il en résulte que l'hypothèse que nous avons avancée ne trouve aucune justification dans l'étude de la diffusion en arrière des électrons. L'écart de 13 à 14 % entre les deux expériences sur le $^{99}\text{Tc}^*$ pour $P(1)$ et $\sigma(6)$ s'explique par le fait que la première source n'était pas absolument sans matière et qu'une diffusion très importante se produisait dans la matière elle-même de la source faussant ainsi considérablement les résultats. Nous n'avons pas tenu compte dans les valeurs numériques précédemment indiquées du gaz se trouvant derrière la source (8 cm argon + 1 cm alcool); il faudrait le faire pour obtenir une valeur absolue de la proportion de rayonnement diffusé en arrière dans un angle solide 2π .

PHYSIQUE CORPUSCULAIRE. — *Discussion d'une mesure de la diffusion multiple coulombienne.* Note de M. CLAUDE MABBOUX, transmise par M. Louis Leprince-Ringuet.

Une mesure de la diffusion multiple faite sur la trajectoire laissée dans l'émulsion photographique par une particule de grande énergie est toujours entachée d'une erreur expérimentale dont les causes sont discutées. Comme ⁽¹⁾ on étudie certaines conditions expérimentales requises par notre méthode pour obtenir la meilleure estimation de la diffusion mesurée.

Introduction. — Le résultat d'une mesure de la diffusion multiple faite sur

(¹) J. EL MOYAL, *Phil. Mag.*, octobre 1950, p. 1058-1077.

la trajectoire d'une particule du rayonnement cosmique, effectuée dans les conditions précédemment décrites ⁽²⁾, se traduit par une série de n nombres donnant les valeurs des pentes de n petites cordes projetées sur un plan vertical, joignant n points équidistants, séparés chacun par une longueur s (cellule de diffusion), comptée sur un axe sensiblement parallèle à la direction moyenne de la trace.

Si T est la longueur totale de trajectoire analysée, on a $T = ns$. Chacune de ces pentes est connue à une certaine approximation près qui dépend des qualités de l'appareil d'observation, de la dispersion des grains autour de la trajectoire et des déformations accidentelles de la gélatine apparues au cours du développement de l'émulsion.

Appelons : α_i la valeur expérimentale de la pente au point d'abscisse is , α'_i la valeur vraie de la pente en ce point; α l'erreur commise sur la mesure de cette pente; alors

$$\alpha_i = \alpha'_i + \alpha_i.$$

Dans ces conditions, la différence des valeurs observées de deux quelconques de ces pentes définit un angle de diffusion $\theta(ms) = \alpha_{i-m} - \alpha_i$ consécutif à la traversée d'une longueur de matière diffusante égale à ms et affecté de son erreur de mesure $\theta_0 = \alpha'_{i-m} - \alpha'_i$. Le carré de la valeur quadratique moyenne d'un tel angle vaut

$$(I) \quad \bar{\theta}^2(ms) = Ks \left(m - \frac{1}{3} \right) + \bar{\theta}_0^2,$$

K étant la constante de Williams cherchée, inversement proportionnelle à l'énergie E de la particule, et $\bar{\theta}_0^2 = 4\sigma_z^2/s^2$, σ_z définissant la précision de la mesure de chacune des cotes z des paquets de grains observés.

Détermination de la constante de diffusion. — Du tableau des α_i on extrait k estimations expérimentales de $\bar{\theta}^2(ms)$ correspondant aux valeurs successives de m égales à 1, 2, ..., j , ..., k . Pour simplifier la marche des calculs, on fera porter les moyennes sur les valeurs absolues des $\theta(ms)$ en introduisant le facteur 0,8 habituel, ce qui atténue la contribution des angles anormalement grands qui ne correspondent plus à une répartition gaussienne ⁽³⁾.

Les différentes valeurs de $\theta^2(ms)$ ainsi calculées sont portées sur un graphique ayant ms en abscisse et $\bar{\theta}^2(ms)$ en ordonnées. Les points figuratifs se situent généralement autour d'une droite d'équation (I), et les paramètres de la droite la mieux adaptée sont ensuite calculés par la méthode des moindres carrés.

⁽²⁾ C. MABBOUX, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 1041.

⁽³⁾ G. MOLIÈRE, *Z. Naturforschung*, 2a, 1947; 3a, 1948.

La pente donne la constante de diffusion cherchée K ;

l'ordonnée à l'origine donne $\bar{\theta}_0^2 - Ks/3$;

l'écart entre la dispersion mesurée et la dispersion attendue des points autour de la droite, définit un critère de la qualité du développement de l'émulsion.

Calculs d'erreurs. — L'écart type sur l'ordonnée du premier point du graphique, d'abscisse s , ($m=1$), vaut sensiblement :

$$(II) \quad \sigma[\bar{\theta}^2(s)] = \sqrt{\frac{32\sigma_z^2}{Ts^2} + \frac{8K^2s^2}{9T}}.$$

On peut montrer (*) que les écarts types sur les ordonnées des points suivants, soit $\sigma[\bar{\theta}_{2,}^2]$, ..., $\sigma[\bar{\theta}_{m,}^2]$, varient lentement avec m suivant la loi

$$\sigma[\bar{\theta}_{m,}^2] = \sigma[\bar{\theta}_{1,}^2] \sqrt{1 + \frac{2m^2+1}{6m}}$$

sous réserve que $m \leq n$. Les poids statistiques des différents points figuratifs peuvent donc être considérés comme égaux, ce qui justifie l'application de la méthode des moindres carrés. Leur distribution obéissant à une loi de Gauss il est alors aisé d'estimer l'erreur commise sur la mesure de K .

Cellule optimum. — Il est intéressant de rechercher les conditions expérimentales qui rendent minimum la dispersion des points figuratifs. A cet effet, nous avons calculé la valeur de s qui rend minimum l'expression (II), on trouve

$$\sigma[\bar{\theta}_{s,}^2] = \frac{2}{\sqrt{n}} [\bar{\theta}_{s,}^2 - \bar{\theta}_0^2] \quad \text{lorsque} \quad s^2 = \frac{6 \cdot \sigma_z^2}{K}.$$

On voit que la valeur optimum de s ainsi définie est indépendante de la longueur T de la trace analysée; elle dépend principalement de la précision de l'appareil de mesure et elle varie sensiblement comme la puissance $2/3$ de l'énergie E de la particule par la présence du facteur de Williams K . Ainsi pour un proton ayant une énergie de 1 Bev observé avec notre microscope, on trouve une valeur optimum de s voisine de 200 μ . Cette expression est en bon accord avec les déterminations expérimentales de la cellule optimum faite par les auteurs (5) et les nôtres.

(*) Nous avons utilisé pour ce calcul l'expression donnant la variance sur l'estimation de la variance de diffusion vraie calculée par Goldschmidt (6) et adaptée par L. Jauneau au cas où les moyennes portent sur les valeurs absolues des angles θ_{ms} .

(5) Y. GOLDSCHMIDT-CLERMONT et al., *Proc. Phys. Soc.*, 61, 1948, p. 183; U. CAMERINI, P. H. FOWLER et al., *Phil. Mag.*, 1950, p. 169.

(6) Communication privée (avril 1950).

CHIMIE PHYSIQUE. — *L'absorption ultrahertzienne d'aluns et du sulfate d'ammonium et la représentation spectrale $\log \nu_c - T$* . Note de M^{me} MARIE FREYMANN, M^{lle} MARIE-THÉRÈSE ROLLAND et M. RENÉ FREYMANN, présentée par M. Jean Cabannes.

Les auteurs ont observé que des aluns et le sulfate d'ammonium présentent de l'absorption, aux basses températures, dans le spectre ultrahertzien. Ils rendent compte de ce résultat grâce à la représentation spectrale $\log \nu_c - T$ et soulignent l'intérêt très général de cette représentation (H_2O , U_3O_8 , UO_2 , HBr , etc.).

1. *Aluns et sulfate d'ammonium*. — Étendant à l'ultrahertzien des recherches de Guillien (¹), nous avons mesuré, entre 123 et 293° K, pour $\lambda = 3,138$ cm, l'absorption ϵ'' de divers sels. La figure 1 montre que le *sulfate d'ammonium* présente un maximum d'absorption vers 221° K, avec brusque *discontinuité vers les basses* températures [sens inverse pour les ondes kilométriques (¹)]. Les *aluns d'Al-NH₄ et Fe-NH₄* montrent également des maxima d'absorption vers 177 et 186° K. Par contre, les aluns Al-K et Cr-K ne manifestent pas d'absorption ultrahertzienne sensible, aux erreurs d'expérience près [d'ailleurs l'absorption en ondes kilométriques est très faible (¹)]. Comme le prouve la figure 2, ces résultats prennent tout leur intérêt quand on les fait entrer dans le cadre des mesures d'absorption dans l'ensemble du spectre.

2. *Représentation spectrale $\log \nu_c - T$* . — Portons en abscisses la température du maximum d'absorption T, en ordonnées le \log_{10} de la fréquence critique ν_c correspondant à ce maximum d'absorption. La figure 2 montre que *l'absorption ultrahertzienne que nous signalions ci-dessus constitue le prolongement des données de Guillien relatives à des fréquences beaucoup plus basses*.

La représentation $\log \nu_c - T$ nous avait ainsi permis de prévoir l'absorption d'aluns et du sulfate d'ammonium. Nous avons été alors conduits à l'étendre à trois autres cas :

- 1° L'absorption de HBr étudiée par Powles (²).
- 2° Le problème des deux régions d'absorption de *l'eau solide et de l'eau adsorbée* sur actigel signalées précédemment (³).
- 3° Le problème des *oxydes d'uranium* : complétant des mesures antérieures (⁴), nous avons effectué, en liaison avec le Service de Chimie du

(¹) *Cahiers Phys.*, 11, 1942, p. 17 et 23, 1944, p. 43.

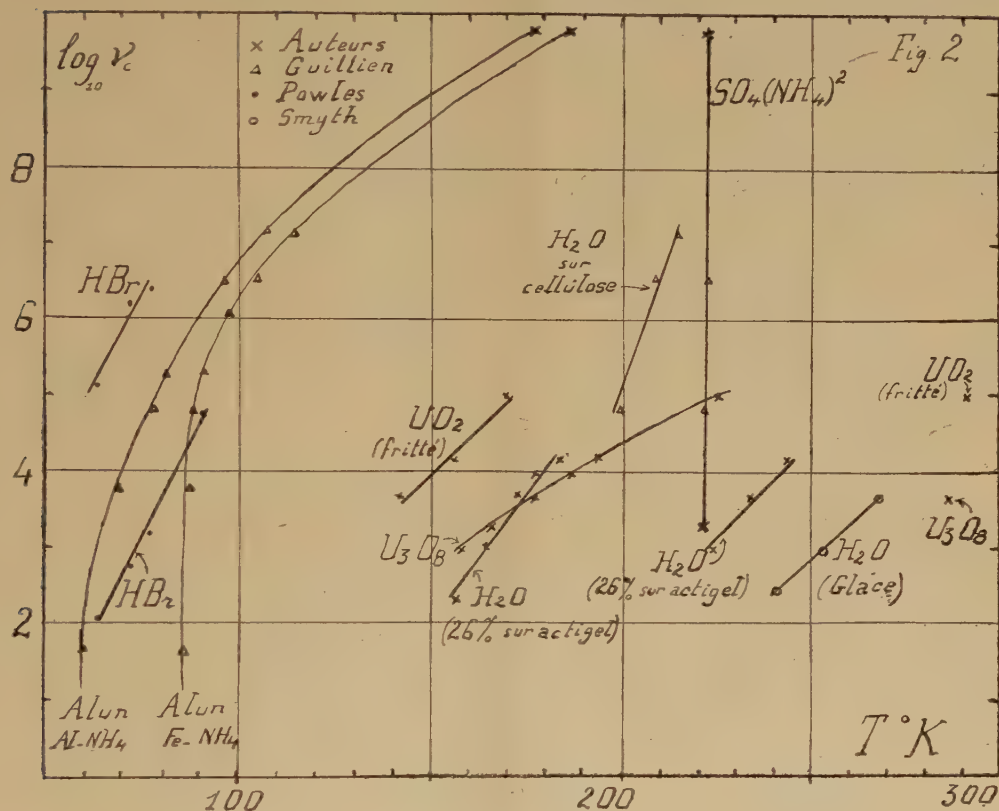
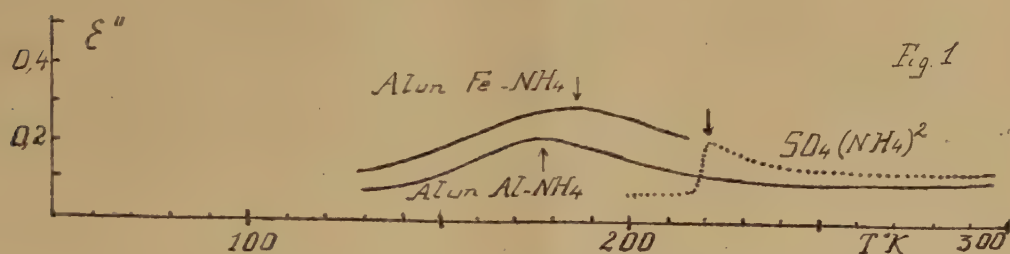
(²) *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 836.

(³) M^{me} M. FREYMANN et R. FREYMANN, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 1096; M^{lle} M. T. ROLLAND et R. BERNARD, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 1098.

Il est curieux que l'extrapolation, jusqu'à la température ordinaire, de certaines courbes relatives à l'eau conduise à la position du maximum de l'eau liquide (ultrahertzien).

(⁴) M^{me} FREYMANN et R. FREYMANN, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 2094; DAY, M^{me} FREYMANN et R. FREYMANN, *Comptes rendus*, 229, 1949, p. 1013.

Commissariat à l'Énergie atomique, de nouvelles recherches qui seront publiées ultérieurement; la figure 2 résume quelques résultats relatifs à U_3O_8 et UO_2 (fritté).



Bien qu'il soit encore nécessaire de prolonger les courbes et les étendre à de nombreux autres composés, il apparaît dès maintenant que la représentation spectrale $\log \nu_{10} - T$ sera d'un emploi très général dans ces recherches; la théorie ⁽⁵⁾ en exige d'ailleurs l'utilisation.

(5) FROHLICH, *Theory of Dielectrics*, Clarendon Press, p. 78.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Influence des fonctions ionisables sur la réactivité des liaisons peptidiques vis-à-vis des hydroxydes métalliques.* Note (*) de M. JACQUES CHOUTEAU, présentée par M. Pierre Jolibois.

J'ai récemment, avec H. Lenormant ⁽¹⁾, apporté de nouveaux arguments en faveur de la fixation des ions bivalents sur la liaison peptidique et précisé les modifications spectrales provoquées par cette fixation et antérieurement décrites ⁽²⁾. Nous signalions en particulier que le sodium seul ne modifie en rien la courbe d'absorption infrarouge des peptides et des protéines, contrairement à ce qui se passe pour les dicétopipérazines [H. Lenormant ⁽³⁾].

L'objet de la présente Note est de montrer que cette distinction entre peptides linéaires et cyclique n'est pas aussi tranchée. En effet, en étudiant par spectrographie infrarouge des peptides courts tels que : glycylglycine, di- et triglycylglycine, j'ai constaté que ces peptides présentaient, traités par NaOH à pH 12-13, sensiblement les mêmes modifications spectrales qu'en présence de Cu(OH)₂, Ca(OH)₂ et Mg(OH)₂ au même pH, contrairement à ce qui avait été observé pour l'acétylglycylglycyl-N-éthylamide.



Pour simplifier la comparaison, j'ai préparé un peptide semblable, ne différant du précédent que par la présence d'un groupement carboxyle terminal : l'acétyldiglycylglycine



Ce produit fondant à 214° est obtenu en acétylant la diglycylglycine par le chlorure d'acétyle en milieu alcalin à basse température (— 5°C). Le rendement de cette acétylation est beaucoup plus faible et la réaction beaucoup plus sensible aux écarts de pH et de température que l'acétylation par le chlorure de chloracétyle, utilisé pour la préparation de la triglycylglycine par H. Fisher ⁽⁴⁾.

Ce peptide a été traité en solution aqueuse par NaOH, Cu(OH)₂, Ca(OH)₂ et Mg(OH)₂ à pH 12-13 et examiné en lame sèche après évaporation sur lame de fluorine.

Le tableau ci-joint résume les résultats obtenus :

1° en présence d'ions divalents spectre (4-5-6) apparaissent des modifications

(*) Séance du 11 juin 1951.

(1) J. CHOUTEAU et LENORMANT, *Comptes rendus*, **232**, 1951, p. 1479.

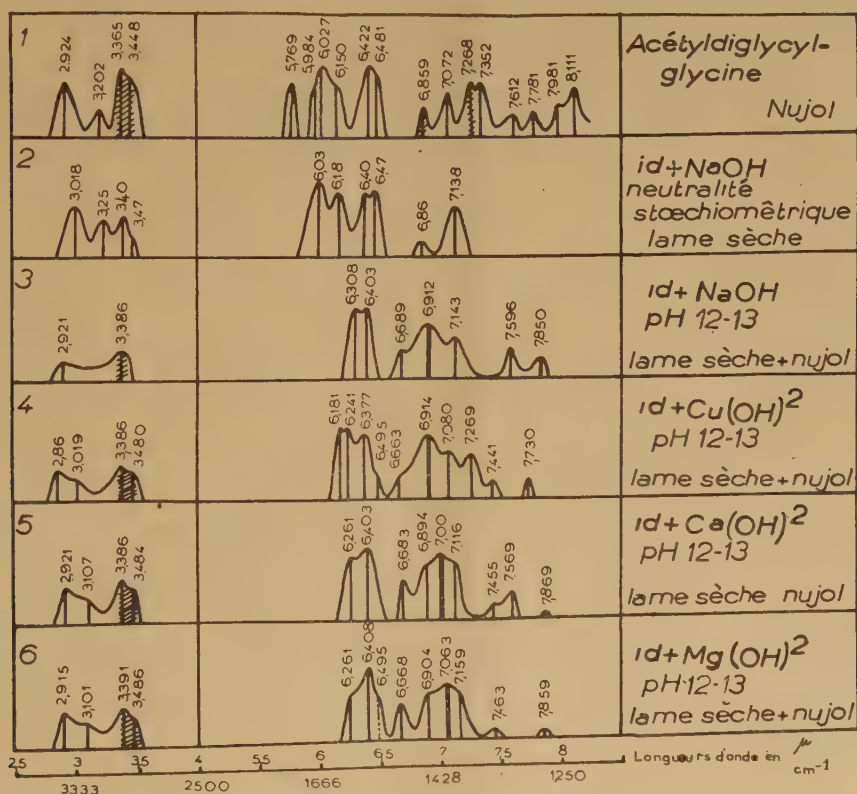
(2) H. LENORMANT et J. CHOUTEAU, *J. Physiol.*, **41**, 1949, p. 203.

(3) *Ann. Chim.*, S., 1950, p. 449.

(4) *Ber.*, **39**, 1904, p. 2486.

spectrales semblables à celles que l'on observe dans le cas de l'acétyl-glycylglycyl-N-éthylamide. Ces modifications consistent en une disparition de la bande $6\ \mu$ et l'apparition de bandes entre $6,20\ \mu$ et $6,50\ \mu$, simultanément se développent d'assez fortes bandes dans la région de $6,8\ \mu$ et $7,26\ \mu$.

2° En présence de NaOH seule les mêmes modifications se produisent, contrairement à ce qui se passe dans le cas de l'acétylglycylglycyl-N-éthylamide. Il a été vérifié que la transformation du spectre n'est pas due seulement à la neutralisation du groupement acide. La neutralisation stœchiométrique ne produit qu'une disparition de la bande $5,70\ \mu$ du carboxyle non ionisé et l'apparition d'un nouveau maximum entre $6\ \mu$ et $6,50\ \mu$ plus ou moins confondu avec les bandes que présente le corps dans cette région (spectre 2). Ce phénomène est celui qui accompagne toujours la neutralisation d'un acide carboxylique par une base.



Le fait que l'alcalinisation par la soude seule suffise à altérer le spectre de la liaison peptidique rapproche l'acétyldiglycylglycine des cyclopeptides qui présentent un phénomène analogue [H. Lenormant (³)].

L'interprétation est délicate, on peut cependant suggérer que ceci est dû, soit à des différences d'associations moléculaires, soit à une perturbation induite par l'ionisation du groupement carboxyle terminal.

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Sur la propagation des déflagrations dans les mélanges gazeux.* Note (*) de M. **HENRI GUÉNOCHE**, présentée par M. Paul Pascal.

Les mouvements des gaz en avant du front d'une flamme ont été étudiés par une méthode d'enregistrement photographique qui permet d'en déduire leur influence sur la propagation de la flamme elle-même.

La détermination du mécanisme de propagation d'une flamme dans un mélange gazeux combustible nécessite la connaissance du mouvement des gaz en avant de la flamme. Pour le mettre en évidence, nous avons utilisé la méthode optique de Foucault appliquée à divers mélanges combustibles ($C_2H_2 + 0,25 O_2$, $C_2H_2 + 4,75$ air $C_3H_8 + 1,6 O_2$) contenus dans un tube à section carrée de 22 mm de côté et de 93 cm de longueur. Pour rendre plus sensibles certains déplacements des gaz frais, ceux-ci sont très légèrement chauffés en un point situé à la base du tube, ce qui provoque un courant ascensionnel de faible épaisseur de gaz frais. Son déplacement est enregistré sur un dérouleur de film. La progression de la flamme est photographiée sur un tambour tournant (méthode de Mallard et Le Chatelier). L'inflammation est faite à l'aide d'une petite flamme de gaz de ville à une extrémité du tube largement ouverte ou diaphragmée. L'extrémité opposée peut aussi être ouverte, diaphragmée ou fermée.

Les principaux résultats obtenus sont les suivants :

1. Quelles que soient les conditions aux limites, à l'inflammation, une perturbation, dont l'intensité dépend du mélange gazeux et de la condition à la limite amont, est envoyée dans les gaz frais à une célérité dont la valeur est de l'ordre de celle du son.

2. Lorsque la flamme subit une variation de célérité, on constate l'existence d'une perturbation qui communique aux gaz frais une vitesse plus ou moins importante.

3. Lorsque la propagation de la déflagration est uniforme, ce que l'on peut réaliser en donnant des valeurs convenables aux conditions aux limites ⁽¹⁾ et ⁽²⁾.

a. si le tube est fermé à l'extrémité opposée à celle où le mélange est enflammé, les gaz frais sont au repos.

b. si le tube est partiellement ouvert à cette extrémité, les gaz frais sont animés d'une vitesse d'écoulement constante.

Bien que la mesure de cette vitesse ne soit pas très précise, on trouve que la célérité de la flamme par rapport aux gaz frais. V_r , pour le mélange

(*) Séance du 11 juin 1951.

(1) H. GUÉNOCHE et P. LAFFITTE, *Comptes rendus*, **222**, 1946, p. 1594.

(2) H. GUÉNOCHE et N. MANSON, *Comptes rendus*, **230**, 1950, p. 726.

$C_2H_2 + 0,25 O_2$ par exemple, est de 53 cm : s contre 56 cm : s lorsque le tube est fermé à l'extrémité aval.

4. Dans les cas où le mouvement uniforme n'est pas réalisé, soit que les conditions aux limites ne le permettent pas, soit qu'elles soient mal ajustées, les enregistrements montrent que :

a. en tube fermé à l'extrémité aval, les gaz frais sont soumis à des vibrations qui correspondent par leur naissance, leur amplitude et leur fréquence à celles de la flamme. L'amplitude des vibrations de celle-ci est, toutefois, toujours supérieure à celle des gaz frais.

b. en tube ouvert (ou diaphragmé) à l'extrémité aval, à l'écoulement des gaz frais se superposent les phénomènes vibratoires que l'on retrouve sur la flamme. L'écoulement des gaz frais à l'extérieur du tube ne débute pas toujours dès l'instant d'inflammation, mais peut avoir sur le déplacement du courant gazeux artificiellement créé un certain retard, variable avec les conditions aux limites et la nature des mélanges, donc dépendant de l'intensité de l'ébranlement initial et de la condition à la limite aval. La célérité moyenne de propagation de la flamme, définie par le rapport longueur du tube/temps de propagation, pour une extrémité amont donnée, dépend du diamètre d'ouverture, d_f , de l'extrémité aval : elle croît en même temps que d_f .

Ces expériences permettent d'interpréter le phénomène de propagation d'une déflagration. A l'inflammation de la première tranche de gaz, la perturbation créée se propage et met en mouvement les gaz frais à une vitesse qui est fonction de son intensité et de leur position dans le tube. Les conditions aux limites interviennent ensuite (la limite aval la première) dans le déplacement de ces gaz, car l'ébranlement initial s'y réfléchit. Ainsi, ces perturbations provoquent des variations locales de vitesse dans les gaz frais, ce qui influe sur la progression de la flamme. D'autre part, elles interviennent dans la propagation en faisant apparaître pour certaines positions de la flamme la manifestation d'un phénomène de résonance du système acoustique constitué par le tube et les gaz frais et brûlés ⁽³⁾, ce qui se traduit par des ondulations observées sur la flamme, car dans ce phénomène les gaz frais sont animés d'une vitesse alternativement dirigée dans les deux sens. Enfin, ces perturbations peuvent aussi modifier la vitesse de déflagration V_f en faisant varier la vitesse de la réaction qui se produit dans le front de combustion, ce qui explique les vibrations de forte amplitude ou les accélérations continues de la flamme qui sont observées.

La prévision de la propagation d'une flamme nécessite donc : a. la connaissance de la vitesse locale V_f des gaz frais, qui dépend, pour un mélange donné, des conditions aux limites, des perturbations et de leur réflexion sur les extrémités du tube et sur le front de flamme et b. celle de la vitesse de

(³) H. GUÉNOCHE, N. MANSON et G. MONNOT, *Comptes rendus*, 226, 1948, p. 69.

déflagration V_r qui peut être déterminée dans un tube en supprimant les ébranlements. Ceci exige d'une part des conditions aux limites bien déterminées, d'autre part des mélanges ne provoquant pas à l'inflammation de leur première tranche une perturbation trop intense, sinon les conditions aux limites ne jouent plus leur rôle et il y a formation rapide d'une onde explosive par modification de V_r .

Les mêmes expériences effectuées en utilisant comme source d'inflammation une étincelle électrique de faible puissance conduisent à des résultats identiques. La célérité moyenne de la flamme est toutefois augmentée.

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Dosage du cuivre par la dithizone en solution acétonique homogène.* Note de M. **ROBERT DELAVALT** et M^{lle} **RUTH IRISH**, présentée par M. Paul Pascal.

On sait que l'extraction des ions cuivriques en solution aqueuse, par la dithizone en solution organique non miscible, est une opération relativement lente et pas toujours complète ⁽¹⁾. Nous avons diminué cette difficulté ⁽²⁾ en employant une solution aqueuse de dithizone dans l'ammoniaque diluée, ou, mieux encore, dans un solvant commun au sel métallique, au réactif et au complexe formé. L'acétone a donné d'excellents résultats. Il est préférable qu'elle contienne 10 % d'eau, et alors elle n'attaque plus que très modérément la graisse à robinets, tout en dissolvant bien plus de 60 mg : l de dithizone, et les complexes métalliques correspondants. Pour les expériences préliminaires avec l'acétone anhydre, nous avons dû fabriquer une burette selon le prototype inventé par Gay-Lussac, avec un long tube étroit remontant le long de la burette. La présence d'eau est d'ailleurs nécessaire pour que le cuivre ne donne pas le complexe jaune de type « énolique »; en ajoutant de l'eau à la solution jaune, elle devenait orange pour 6 % d'eau, et tournait au rouge cerise pour 7 %.

On peut ainsi titrer le cuivre en agitant très modérément dans un récipient ouvert, le virage final représentant un mélange en proportions définies de dithizonate de cuivre et de dithizone en excès. La nuance la plus sensible aux variations de composition est un gris bleuté, qu'on obtient avec approximativement les mêmes proportions dans le chloroforme; il est nettement plus bleu que dans le tétrachlorure de carbone.

Malheureusement l'usage d'une phase unique n'accélère pas seulement la réaction du cuivre sur la dithizone; elle accélère aussi l'oxydation de ce réactif par des agents comme les sels ferriques, qui n'ont pas d'action

⁽¹⁾ H. BARNES, *Analyst*, **72**, 1947, p. 469.

⁽²⁾ R. DELAVALT et B. IRISH, *Comptes rendus*, **229**, 1949, p. 1079.

sensible en milieu acide sur la solution organique non miscible de dithizone. Des réducteurs comme les sels de phénylhydrazine ou d'hydroxylamine, suffisamment modérés pour ne pas précipiter le cuivre, ne réduisent pas absolument tout le fer, à moins que l'équilibre ne soit continuellement déplacé par complexion des ions ferreux; c'est ce qui se produit dans la colorimétrie du fer au dipyridyle. Cette observation n'invalide pas les données usuelles de la chimie analytique à ce point de vue; elle ne concerne qu'une traction de milligramme par litre, l'erreur étant la même dans l'étalonnage et dans la titration. Pour la microchimie, le problème est important, presque tous les échantillons naturels renfermant plus de fer que de cuivre. S'il n'y en a pas trop, de bons résultats peuvent encore s'obtenir en ajoutant du sulfate de phénylhydrazine en quantités beaucoup plus fortes, cent fois ou plus, que la dithizone utilisée. Il offre à l'oxydation un groupe NH semblable à celui de la dithizone, et n'a pas le temps de réagir sur l'acétone. En pratique, ces inconvénients sont atténués, parce que la dithizone réagit instantanément sur le métal, tandis que l'oxydation peut demander plusieurs secondes, et que le complexe ne s'oxyde que très lentement. Il est donc possible d'utiliser ce procédé pour une séparation, en ajoutant la dithizone acétonique en excès et agitant légèrement avec un solvant organique, qui enlèvera le complexe métallique, l'excès de dithizone et la carbodiazone formée par oxydation.

Une excellente approximation d'une réaction homogène est obtenue en titrant une solution métallique renfermant 80 % environ d'acétone par une solution de dithizone dans le tétrachlorure de carbone ou un autre solvant organique non miscible à l'eau. La plus grande partie de l'acétone passe finalement dans la solution organique; le mélange est tellement intime qu'il peut donner une émulsion stable plusieurs minutes, et que les sels ferriques peuvent oxyder la dithizone. Une telle opération peut se réaliser à n'importe quelle échelle et n'est pas limitée aux solvants en question; elle peut résoudre bien d'autres problèmes d'analyse microchimique.

Dans un champ aussi large que celui des applications de la dithizone, c'est une œuvre de longue haleine de généraliser le moindre perfectionnement. Signalons tout de suite une différence avec les données classiques : le cobalt et le nickel réagissent en solution acide sur la dithizone dans l'acétone, comme on pouvait s'y attendre, puisque leur dithizonate résiste aux acides. Dans la recherche des métaux lourds dans l'eau ⁽²⁾, la solution acétonique de dithizone est au moins aussi satisfaisante que la solution ammoniacale, elle a l'avantage de se conserver très bien, mieux même que la solution dans le tétrachlorure de carbone. Le mode opératoire décrit dans cette Note peut être amélioré en ajoutant en premier la solution, ammoniacale ou acétonique, de dithizone. Le métal réagit avec le précipité

de dithizone, comme le montre la couleur rose du complexe, très différente de la couleur violacée de la dithizone précipitée, qu'on observe s'il y a quelques centièmes de milligramme de métal par litre.

CHIMIE THÉORIQUE. — *Sur le choix des constantes de définition de la valence libre à partir des indices de liaison de Penney.* Note (*) de M. ODILON CHALVET et M^{me} MONIQUE ROUX, présentée par M. Louis de Broglie.

On a (') montré que, dans le cadre de la méthode des orbitales moléculaires, il est possible d'obtenir une relation uniforme, à la fois :

a. entre la valence libre et le coefficient k de la contribution ΔE_π des électrons π aux énergies d'activation ;

b. entre la valence libre et l'autopolarisabilité, à condition de définir la valence libre à l'aide des constantes : $c = 1,73, 1,53, 1,28$ selon que le carbone envisagé est de type 3, 2 ou 1.

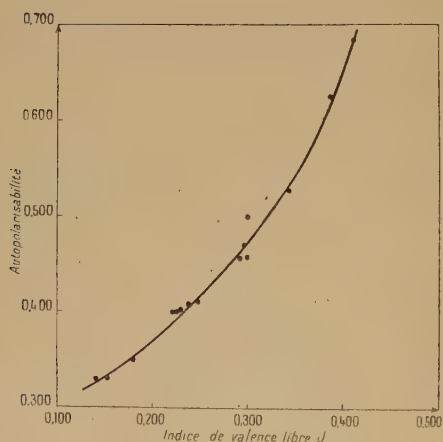


Fig. 1.

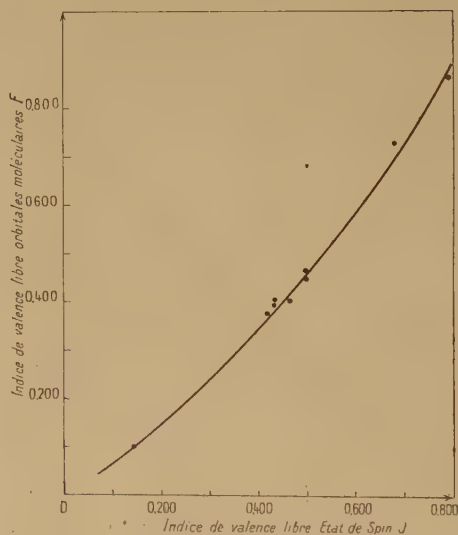


Fig. 2.

Lorsqu'on cherche à calculer la valence libre J à partir des indices de Penney, on peut obtenir une relation unique entre :

a. la valence libre J et l'autopolarisabilité ;

b. la valence libre J et la valence libre F , de la théorie des orbitales moléculaires supposée évaluée à l'aide des précédentes constantes, à condition de choisir, cette fois, les constantes suivantes : $c = 1,66, 1,48, 1,30$ pour les types respectifs : 3, 2, 1.

Les courbes des figures 1 et 2 soulignent ces faits.

(*) Séance du 21 mai 1951.

(1) DAUDEL, CHALVET et ROUX, *Comptes rendus*, **232**, 1951, p. 76.

Mais dans ces conditions, on obtient une relation entre k' (coefficient de A dans $\Delta E'_r$ exprimé selon les techniques de la mésomérie ou des états de spin) et J pour chaque type d'atome (fig. 3).

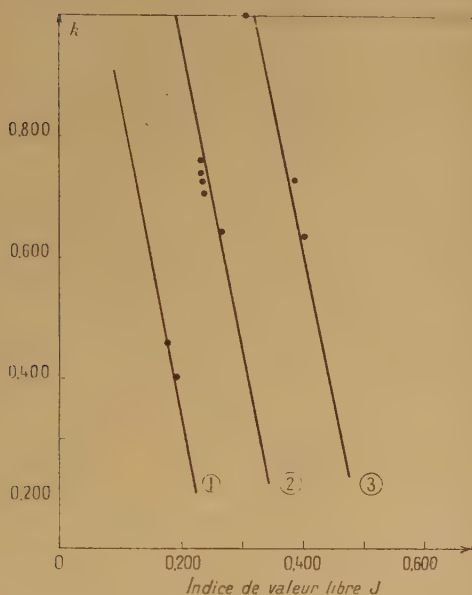


Fig. 3.

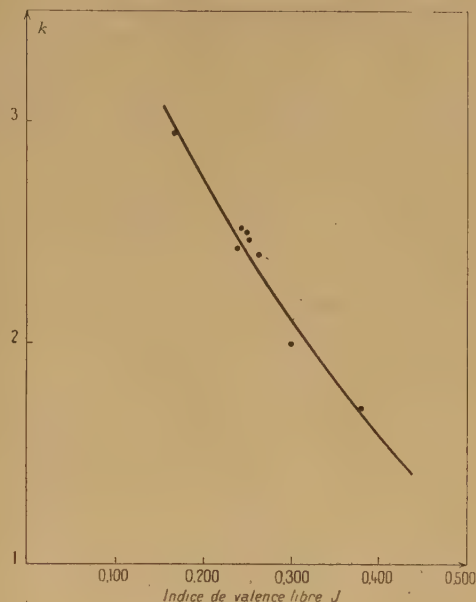
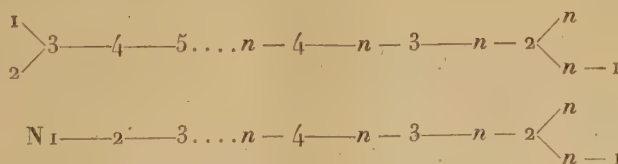


Fig. 4.

L'écart entre les trois courbes est de l'ordre de 0,7 A, ce qui est tout à fait cohérent avec ce qui a été obtenu ⁽²⁾ dans le cas de la relation entre k' et k et implique l'univocité de la relation $k = f(J)$ que confirme bien la figure 4.

CHIMIE THÉORIQUE. — *Sur l'expression analytique des grandeurs de la chimie théorique de deux chaînes dérivées des polyènes.* Note (*) de M. RENÉ GOUARNÉ, présentée par M. Louis de Broglie.

Donnons les diagrammes orbitaux ⁽¹⁾ état fondamental des chaînes E_n et F_n suivantes :



(2) CHALVET, DAUDEL et ROUX, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 18, 1951, p. 143.

(*) Séance du 21 mai 1951.

(1) A. COULSON, *Proc. Roy. Soc., A*, 191, 1947, p. 40.

où N est azote hétéroatomique ou aminé, les autres atomes étant des carbones. Nous utilisons la numérotation indiquée et les notations habituelles ⁽²⁾.

CHAINES E_n. — Équation séculaire 0 = E_n = P_n - 2P_{n-4} + P_{n-8} (P_n polynome électrosphérique de degré n) :

$$y_j = 2 \cos\left(\frac{n-2-j}{n-3}\pi\right), \quad y_+ = 2 \cos \frac{\pi}{2} = 0, \quad y_- = 2 \cos\left(-\frac{\pi}{2}\right) = 0.$$

On note une dégénérescence sur le niveau 0 d'ordre 2 si n est pair, d'ordre 3 si n est impair.

$$c_{k,j} = \frac{\sqrt{2}}{n-3} \cos\left[\frac{(k-2)(j-1)\pi}{n-3}\right],$$

$$c_{1,j} = \frac{1}{\sqrt{2n-6}} = c_{2,j} = (-)^{j-1} c_{n-1,j} = (-)^{j-1} c_{n,j} \quad (1 < j < n-2, 2 < k < n-1),$$

$$c_{k,1} = \frac{1}{\sqrt{n-3}}, \quad c_{1,1} = c_{2,1} = c_{n-1,1} = c_{n,1} = \frac{1}{2\sqrt{n-3}},$$

$$c_{k,n-2} = \frac{(-)^k}{\sqrt{n-3}}, \quad c_{1,n-2} = c_{2,n-2} = -c_{n-1,n-2} = -c_{n,n-2} = \frac{1}{2\sqrt{n-3}},$$

$$c_{k,+} = 0, \quad c_{1,+} = -c_{2,+} = -c_{n-1,+} = -c_{n,+} = \frac{1}{2},$$

$$c_{k,-} = 0, \quad c_{1,-} = -c_{2,-} = -c_{n-1,-} = -c_{n,-} = \frac{1}{2}.$$

a. n pair. — Dans le cas de n électrons q_k = 1 quel que soit k.

q_k = 1 pour 3 ≤ k ≤ n-2 dans le cas de n-2, n-1, n, n+1, n+2 électrons π;

$$q_1 = q_2 = q_{n-1} = q_n = \frac{1}{2} \quad \text{dans le cas de } n-2 \text{ électrons } \pi;$$

$$q_1 = q_2 = q_{n-1} = q_n = 1 \quad \text{dans le cas de } n \text{ et } n+2 \text{ électrons } \pi.$$

$$p_{k,k+1} = \frac{1}{n-3} \left[\operatorname{cosec} \frac{\pi}{2(n-3)} + (-)^k \operatorname{cosec} \frac{(2k-3)\pi}{2(n-3)} \right] \quad (2 < k < n-2),$$

$$p_{1,3} = p_{2,3} = p_{n-2,n-1} = p_{n-2,n} = \frac{1}{n-3} \operatorname{cosec} \frac{\pi}{2(n-3)}.$$

Ces formules sont valables indépendamment de l'ionisation et de la répartition des électrons sur les orbitales d'énergie nulle dans le cas où le système possède de n-2 à n+2 électrons π.

b. n impair. — q_k = 1 quel que soit k dans le cas de n électrons π.

$$p_{k,k+1} = \frac{1}{n-3} \left[\cotg \frac{\pi}{2(n-3)} + (-)^k \cotg \frac{(2k-3)\pi}{2(n-3)} \right] \quad \text{pour } 2 < k < n-2,$$

formule indépendante de la répartition des électrons π sur les orbitales d'énergie nulle dans le cas de n-3, n-2, ..., n+3 électrons π,

$$p_{1,3} = p_{2,3} = p_{n-2,n-1} = p_{n-2,n} = \frac{1}{n-3} \cotg \frac{\pi}{2(n-3)}.$$

(Mêmes remarques que précédemment.)

⁽²⁾ R. GOUARNÉ, *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 856-858.

CHAÎNES F_n . — Équation séculaire

$$0 = F_n = P_n + P_{n-1} - P_{n-2} - P_{n-3} = \gamma(\gamma + 2)(P_{n-2} - P_{n-3}).$$

Une seule racine nulle $\gamma_0 = 0$ quelle que soit la parité de n et de plus

$$\gamma_j = 2 \cos \frac{(2n-2j-1)\pi}{2n-3} \quad (j=1, 2, \dots, n-1),$$

$$c_{k,0} = 0, \quad c_{n-1,0} = c_{n,0} = \frac{1}{\sqrt{2}},$$

$$c_{k,1} = \frac{2}{\sqrt{4n-6}}, \quad c_{n-1,n} = c_{n,1} = \frac{1}{\sqrt{4n-6}},$$

$$c_{k,j} = \frac{2}{\sqrt{2n-3}} \cos \left[\frac{(2k-1)(j-1)\pi}{2n-3} \right] \quad (k < n-1),$$

$$c_{n,j} = c_{n-1,j} = \frac{1}{2} n - 3 \cos(j-1)\pi,$$

a. n pair. — α . n électrons :

$$q_k = \frac{2n-2}{2n-3} - \frac{(-)^k}{2n-3} \operatorname{cosec} \left[\frac{(2(k-1)\pi)}{2(2n-3)} \right], \quad q_n = q_{n-1} = \frac{n-1}{2n-3},$$

$$p_{k,k+1} = \frac{1}{2n-3} \left[\cos k\pi \sec \frac{k\pi}{2n-3} + \operatorname{cosec} \frac{\pi}{2(2n-3)} \right],$$

$$p_{n-2,n-1} = \frac{1}{2n-3} \operatorname{cosec} \frac{\pi}{2(2n-3)} = p_{n-2,n}.$$

3. $n+1$ électrons π . Mêmes formules, sauf pour les charges extrêmes

$$q_n = q_{n-1} = 1 + \frac{1}{4n-6}.$$

b. n impair :

$$q_k = \frac{2n-4}{2n-3} - \frac{(-)^k}{2n-3} \operatorname{cosec} \frac{2k-1}{2(2n-3)} \pi, \quad \text{valable pour } n \text{ et } n+1 \text{ électrons } \pi.$$

$$q_n = q_{n-1} = 1 - \frac{1}{4n-6}, \quad \text{pour } n \text{ électrons } \pi$$

(quantités qui s'augmentent de $1/2$ pour $n+1$ électrons π),

$$p_{k,k+1} = \frac{1}{2n-3} \left[\operatorname{cosec} \frac{\pi}{2(2n-3)} - \cos k\pi \sec \frac{k\pi}{2n-3} \right].$$

CHIMIE THÉORIQUE. — *Sur les effets d'échange électroniques dans les calculs de moments dipolaires. Ionicités et moments dipolaires des hydrures d'halogènes.*

Note de M. DANIEL KASTLER, présentée par M. Louis de Broglie.

On montre l'importance des effets d'échange entre électrons des couches externes dans les calculs de moments dipolaires. Les ionicités des hydrures d'halogènes sont déduites de leurs moments dipolaires dans l'hypothèse d'une liaison p pure avec et sans antisymétrisation complète des fonctions d'onde. Seul le premier mode de calcul donne des ionicités plausibles, les résultats étant très différents dans les deux cas.

Plusieurs essais ont été faits pour relier les moments dipolaires des hydrures

d'halogènes à l'ionicté des liaisons $(^1)$, $(^2)$, $(^3)$, $(^4)$, $(^5)$. D. Z. Robinson $(^5)$ a étudié le cas de HCl en ne tenant compte que de la paire d'électrons de valence. Il conclut à la nécessité d'une hybridation $s-p$. Nous montrons que si l'on décrit la molécule par une fonction d'onde antisymétrique à huit électrons (les sept électrons de la couche externe de l'halogène et l'électron H), on trouve à partir des moments dipolaires des ionictés plausibles dans l'hypothèse d'une liaison p pure.

Nous prenons une fonction d'onde combinaison des trois fonctions suivantes :

$$I = \frac{1}{8!} \alpha S s(1) s(2) p_x(3) p_x(4) p_y(5) p_y(6) p_z(7) p_z(8),$$

$$(1) \quad \Psi = \frac{1}{8!} \alpha S s(1) s(2) p_x(3) p_x(4) p_y(5) p_y(6) [p_z(9) h(10) + p_z(10) h(9)],$$

$$\Phi = \frac{1}{8!} \alpha S p_z(1) p_z(2) p_x(3) p_x(4) p_y(5) p_y(6) [s(9) h(10) + s(10) h(9)],$$

h désigne l'orbitale $1s$ de l'hydrogène, s , p_x , p_y , p_z les orbitales de la couche extérieure de l'halogène, Oz étant l'axe de la liaison; (m) représente les coordonnées de translation du $m^{\text{ième}}$ électron; S est la fonction de spin $\alpha(1)\beta(2)\alpha(3)\beta(4)\alpha(5)\beta(6)\alpha(7)\beta(8)$, α et β étant les fonctions propres monoélectroniques de spin. α est l'opérateur antisymétrisant $\Sigma \delta_P P$.

I correspond donc à un état ionique, Ψ à une liaison p covalente, Φ à une liaison s covalente. La fonction d'onde totale sera $\psi_{\text{tot}} = i + \lambda \psi + \mu \varphi$, i , ψ , φ représentant I , Ψ , Φ normalisés. μ/λ mesurerait le degré d'hybridation $s-p$, si nous le supposons nul ($\mu=0$), $[100/(1+\lambda)]$ se trouve alors égal au pourcentage ionique.

Conduite du calcul. — Un dénombrement facile donne les éléments de matrices entre les fonctions (1) en fonction d'intégrales monoélectroniques

$$\begin{aligned} (I|I) &= 1, & (I|\Psi) &= 2(p_\sigma|h), \\ (\Psi|\Phi) &= 2[1 - (s|h)^2 + (p_\sigma|h)^2], & (\Psi|\Phi) &= 4(s|h)(p_\sigma|h) \end{aligned}$$

et, si $Z = \sum_{i=1}^{\infty} z_i$, les z_i étant les coordonnées suivant l'axe de la liaison comptées à partir de l'halogène dans la direction du noyau H :

$$\begin{aligned} (\Psi|Z|\Psi) &= 4 \left[\frac{1}{2} (h|z|h) - (s|h)(s|z|h) + (p_\sigma|h)(p_\sigma|z|h) - (s|h)(p_\sigma|h)(s|z|p_\sigma) \right], \\ (\Psi|Z|\Phi) &= 2 \{ 2(p_\sigma|h)(s|z|h) + 2(s|h)(p_\sigma|z|h) - (s|z|p_\sigma)[1 + (s|h)^2 + (p_\sigma|h)^2] \}, \\ (I|Z|\Psi) &= 2[(p_\sigma|z|h) - (s|h)(s|z|p_\sigma)], \end{aligned}$$

$(^1)$ PAULING, *Nature of chemical Bond*, Cornell University Press, p. 46.

$(^2)$ MULLIKEN, *J. Chem. Phys.*, 3, 1935, p. 573.

$(^3)$ WALL, *J. Am. Chem. Soc.*, 62, 1940, p. 800.

$(^4)$ MULLIKEN, *J. Chim. Phys.*, 46, 1949, p. 497 et 675

$(^5)$ *J. Chem. Phys.*, 17, 1941, p. 1022.

les formules relatives à Φ s'obtenant par permutation circulaire de s et p_σ dans celles correspondantes relatives à Ψ .

Le moment dipolaire M dans le sens de l'halogène vers l'hydrogène est d'autre part donné par

$$\frac{M}{ea_H} = \frac{r_e}{a_H} - \frac{(\psi_{\text{tot}} | Z | \psi_{\text{tot}})}{(\psi_{\text{tot}} | \psi_{\text{tot}})}$$

$$= \frac{r_e}{a_H} - \frac{(\psi | Z | \psi)\lambda^2 + 2(\psi | Z | \varphi)\lambda\mu + (\varphi | Z | \varphi)\mu^2 + 2(i | Z | (\psi)\lambda + 2(i | Z | \varphi)\mu)}{\lambda^2 + 2(\psi | \varphi)\lambda\mu + \mu^2 + 2(i | \psi)\lambda + 2(i | \varphi)\mu + 1},$$

r_e distance internucléaire, e charge de l'électron, a_H rayon de Bohr, Z étant exprimé en rayons de Bohr.

Le calcul a été fait pour HF avec les orbitales de Coulson-Duncanson ⁽⁶⁾ en tenant compte en plus des électrons $1s$, ce qui n'introduit que de petites corrections; pour HCl et HI avec des orbitales de Slater ⁽⁷⁾; pour HBr avec des fonctions hydrogénoïdes de Pauling et Sherman ⁽⁸⁾ en prenant $Z^* = 8,90$.

Résultats.

	HF.	HCl.	HBr.	HI.
$(i \psi) \dots \dots$	0,466 6	0,659 3	0,669	0,687 5
$(i \varphi) \dots \dots$	0,630 0	0,693 4	0,596	0,650 7
$(\psi \varphi) \dots \dots$	0,294 0	0,457 2	0,399	0,447 3
$(i Z \psi) \dots \dots$	0,355 3	0,658 0	1,024	0,898 5
$(i Z \varphi) \dots \dots$	0,124 9	0,191 7	0,235	0,200 3
$(\psi Z \varphi) \dots \dots$	-0,106 8	0,044 2	-0,131	-0,031 6
$(\psi Z \psi) \dots \dots$	1,869 2	2,330 5	2,489	2,815 1
$(\varphi Z \varphi) \dots \dots$	1,342 7	1,609 4	1,586	1,987 8

Pour $\lambda = \infty$ (liaison covalente p) on trouve pour HF, HCl, HBr, HI les moments dipolaires — 0,348; 0,198; 0,470 et 0,549 Debye. Les moments dipolaires mesurés à l'état gazeux sont : 1,91; 1,04 ⁽⁹⁾, ⁽¹⁰⁾, ⁽¹¹⁾; 0,79 et 0,38, les deux dernières valeurs étant sans doute trop faibles. On en déduit que les pourcentages d'ionicté de HF, HCl, HBr sont respectivement 46, 16,2 et 8,8 %, résultats plausibles. Pour HI le moment covalent est déjà supérieur au moment mesuré, ce dernier est probablement trop faible (on trouve 0,58 en solution dans le benzène, 0,50 dans CCl_4). Une hybridation $s-p$ aurait pour résultat de diminuer le pourcentage d'ionicté calculé, toutes choses égales d'ailleurs.

⁽⁶⁾ *Proc. Roy. Soc. Edin.*, 62 A, 1944, p. 37.

⁽⁷⁾ *Phys. Rev.*, 36, 1930, p. 57.

⁽⁸⁾ *Z. Krist.*, 81, 1932, p. 1.

⁽⁹⁾ HANNAY et SMYTH, *J. Amer. Chem. Soc.*, 68, 1946, p. 171.

⁽¹⁰⁾ ZAHN, *Phys. Rev.*, 24, 1924, p. 400.

⁽¹¹⁾ RAMAN et KRISHNAN, *Phil. Mag.*, 3, 1927, p. 713.

Les pourcentages ioniques déduits des moments dipolaires en négligeant l'échange avec les électrons non liants sont respectivement 56, 38, 38 et 27 % pour HF, HCl, HBr, HI valeurs évidemment inacceptables.

Nous voyons donc que ces échanges ont une répercussion importante sur le calcul des moments dipolaires et que les moments dipolaires donnent un critère valable de l'ionicté de la liaison si l'on en tient compte.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les esters de l'acide β -benzoylacrylique.*

Note de MM. **RAYMOND DELABY**, **PIERRE CHABRIER** et M^{lle} **SIMONE DANTON**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'estérification directe de l'acide β -benzoylacrylique $C_6H_5-CO-CH=CH-CO_2H$ est facilement réalisable en s'aidant d'azéotropes. La forte réactivité de la double liaison de cet acide paraît notablement diminuée dans ses esters.

Les benzoylacrylates d'alcoyles $C_6H_5-CO-CH=CH-CO_2R$ sont peu connus; les esters méthylique et éthylique seuls ont été isolés par voie indirecte, en bromant les esters correspondants de l'acide benzoylpropionique dont on éliminait ensuite les éléments de l'acide bromhydrique (¹)

L'étude de l'estérification de l'acide benzoylacrylique nous a donc paru présenter un certain intérêt, ainsi que la comparaison de la réactivité de la double liaison dans l'acide et dans ses esters. Ci-après les premiers résultats enregistrés.

Bon nombre d'esters alcoylés simples et substitués, ou aralcoylés, s'obtiennent aisément en éliminant l'eau de façon continue par voie azéotropique. On chauffe le mélange équimoléculaire d'acide benzoylacrylique et de l'alcool choisi au sein du benzène à l'ébullition, en interposant un dispositif de décantation de l'eau entre le réfrigérant à reflux et le récipient contenant le mélange en réaction. Une rectification dans un vide de 5 à 10 mm les donne d'emblée à l'état pur.

Ces esters benzoylacryliques sont des liquides sirupeux ou des solides à point de fusion peu élevé, insolubles dans l'eau, solubles dans les solvants organiques usuels. Exemples :

Formule brute.	Radical.	É.	F.
$C_{13}H_{16}O_3$	isopropyle	É ₅ 157°	—
$C_{14}H_{18}O_3$	butyle	É ₇ 165	—
$C_{14}H_{16}O_3$	isobutyle	É ₈ 179-181	—
$C_{15}H_{18}O_3$	isoamyle	É ₇ 175-177	—
$C_{12}H_{12}O_4$	β -hydroxyéthyle	É ₇ 190-192	—
$C_{12}H_{11}O_3Cl$	β -chloréthyle	É ₁₀ 168-170	51°
$C_{17}H_{14}O_3$	benzyle	É ₉ 219-221	—

(¹) KOZNIEWSKI et MARKLEWSKI, *Bull. Ac. Sc. Cracov.*, 1906, p. 81; GRACE P. RICE, *J. Am. Chem. Soc.*, 43, 1923, p. 222.

Leur hydrolyse par l'acide chlorhydrique en milieu acétique régénère l'acide benzoylacrylique, tandis que la saponification en milieu alcalin détermine la décomposition ultérieure de cet acide ⁽²⁾ en acide glyoxylique et acétophénone.

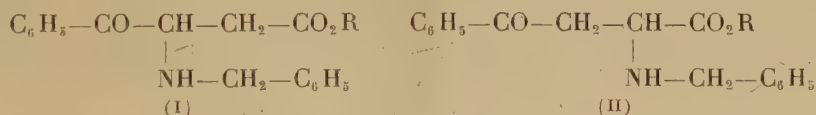
La contiguïté du carbonyle et de la liaison éthylénique confèrent à l'acide benzoylacrylique une forte réactivité. Ainsi que l'ont montré J. Bougault et P. Chabrier ⁽³⁾, il y a addition aisée à cet acide : des halogènes, des hydracides, des mercaptans qui donnent $C_6H_5-CO-CH_2-CHSR-CO_2H$, des amines primaires conduisant à $C_6H_5-CO-CHNRH-CH_2-CO_2H$, tandis que, selon les conditions opératoires, l'hydrazine ou la semicarbazide se fixent sur le carbonyle ou sur la double liaison.

Dans quelle mesure ces réactions sont-elles affectées, lorsque la fonction de l'acide benzoylacrylique est estérifiée? Nous avons examiné jusqu'ici l'halogénéation et l'amination.

La bromation à froid en solution chloroformique du benzoylacrylate d'éthyle est rapide. Après élimination du solvant, il se forme un résidu visqueux dans lequel cristallise, après deux mois environ, un *dibromobenzoylpropionate d'éthyle*, $C_6H_5-CO-CHBr-CHBr-CO_2C_2H_5$, fusible à 62°, ainsi que le révèle l'analyse. L'incristallisable est vraisemblablement un mélange de stéréoisomères.

L'action de la benzylamine sur les esters benzoylacryliques en milieu alcoolique permet d'isoler un produit d'addition de l'amine sur la liaison éthylénique, à l'exclusion d'amidification.

Entre les structures (I) et (II) possibles pour les dérivés ainsi obtenus



il convient d'attribuer la première, au moins pour la majeure partie au produit d'addition. En effet, l'hydrolyse de l'amino-ester par l'acide chlorhydrique concentré en milieu acétique, donne avec un excellent rendement, l'amino-acide correspondant à la constitution (I).

Nous avons ainsi isolé les *benzylamino-3 benzoyl-3 propionates* suivants :

		F.
Éthyle	$C_{19}H_{21}O_3N$	61°
Isopropyle,	$C_{20}H_{23}O_3N$	54
Isobutyle.....	$C_{21}H_{25}O_3N$	71
Isoamyle.....	$C_{22}H_{27}O_3N$	52
Benzyle.....	$C_{24}H_{23}O_3N$	54,5

⁽²⁾ J. BOUGAULT, *Ann. Chim. Phys.*, 8^e série, 14, 1908, p. 181.

⁽³⁾ *Comptes rendus*, 224, 1947, p. 395 et 606; 226, 1948, p. 1378; 228, 1949, p. 1952.

Cependant, la purification de ces amino-esters est difficile, eu égard à leur forte solubilité dans la plupart des solvants organiques usuels. Ils ont été isolés par recrystallisation dans l'alcool à 50 % environ.

Des essais de fixation d'autres amines primaires sur les esters benzoylacryliques sont demeurés infructueux; cette constatation permet déjà d'avancer que l'estérification affaiblit notablement le pouvoir accepteur de la double liaison de l'acide benzoylacrylique.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèses d'acides-alcools et de phtalides substitués.*

Note de MM. JEAN VÈNE et JEAN TIROUFLET, présentée par M. Marcel Delépine.

Le noyau benzénique du phtalide a pu être substitué : en 4 et 5 par OH, OCH₃, OC₂H₅, NHCO C₆H₅ et I; en 7 par OH, NHCO C₆H₅ et I. Certains acides-alcools correspondants ont été isolés.

Poursuivant nos travaux déjà publiés sur les phtalides substitués ⁽¹⁾, nous avons été amenés à étudier l'introduction dans le cycle benzénique de nouveaux groupements particulièrement intéressants au point de vue de l'étude de la stabilité du cycle.

I. L'amino-5 phtalide se transforme facilement en hydroxy-5 phtalide, en versant goutte à goutte son sulfate de diazonium dans une solution d'acide sulfurique bouillant à 120°. Cette technique permet de réduire considérablement la formation de produits colorés difficiles à éliminer par la suite.

Cet hydroxy-5 phtalide traité par le sulfate de méthyle ou le sulfate d'éthyle en milieu alcalin conduit respectivement aux dérivés méthoxy et éthoxy correspondants.

Avec le sulfate de méthyle, la réaction est conduite à froid. Au bout d'une heure on ajoute au mélange réactionnel un excès de ClH mettant en liberté l'acide-alcool qui est ensuite lactonisé par une ébullition de quelques minutes. Le méthoxy-5 phtalide est recrystallisé d'un mélange eau-alcool méthylique (F 118°).

La formation du dérivé éthoxy est beaucoup plus lente et il est indispensable de chauffer au bain-marie pendant 1 h 30 mn. Un traitement analogue au précédent fournit l'éthoxy-5 phtalide (F 141°).

Ces deux lactones, après ouverture du cycle et acidification ménagée, donnent respectivement : l'acide hydroxyméthyl-2-méthoxy-4-benzoïque (F_{déc.} 145-147°) et l'acide hydroxyméthyl-2-éthoxy-4-benzoïque (F_{déc.} 148°).

II. A partir de l'amino-4 phtalide, on obtient, d'une façon analogue, l'hydroxy-4, le méthoxy-4 et l'éthoxy-4 phtalide. Ces trois derniers composés

(¹) J. VÈNE et J. TIROUFLET, *Comptes rendus*, 227, 1948, p. 1375 et 231, 1950, p. 911.

sont identiques à ceux obtenus par Buehler ⁽²⁾ dans l'action du formol sur l'acide *m*-hydroxybenzoïque. Cette dernière constatation confirme la structure que nous avons attribuée à l'amino-4 phtalide.

III. Le sulfate de diazonium de l'amino-7 phtalide est, par contre, très stable vis-à-vis de la chaleur, et c'est seulement en versant sa solution dans un mélange d'acide sulfurique et d'eau, à 140°, qu'on a pu obtenir un dérivé phénolique. Le précipité obtenu dans ces conditions fond à 133° après deux recristallisations. Son analyse et ses propriétés montrent qu'il s'agit de l'acide hydroxyméthyl-2 hydroxy-6 benzoïque. Cet acide-alcool se transforme par chauffage à 140° en hydroxy-7 phtalide (F 128-129°).

IV. Il est difficile d'obtenir à l'état pur les dérivés iodés substitués en 4 et 7. La décomposition des sulfates de diazonium des amines correspondantes par l'iodure de potassium donne, dans les deux cas, un précipité noirâtre. De ce précipité nous avons pu isoler, après de nombreuses purifications sur charbon activé ou alumine, l'iodo-4 et l'iodo-7 phtalide. L'iodo-4 phtalide (F 141°), recristallisé finalement de dioxane se présente sous forme de longues aiguilles s'effleurissant à l'air. L'iodo-7 phtalide le plus pur que nous ayons pu obtenir jusqu'à présent est constitué de paillettes nacrées légèrement colorées en rose et fond à 137°. Signalons toutefois que le dosage de l'iode dans ces deux dérivés donne un déficit de 2 % en iode, ce qui correspondrait à une pureté de 96 %.

V. L'amino-4 phtalide traité à froid par le chlorure de benzoyle en présence d'une solution de carbonate de sodium conduit au dérivé monobenzoylé (F 215°). Si l'on effectue l'opération au bain-marie et en présence de pyridine on obtient le dérivé dibenzoylé (F 180°).

Par contre, l'amino-7 phtalide donne uniquement après ébullition prolongée en présence de pyridine, le dérivé monobenzoylé (F 158°). Il semble que l'on puisse attribuer cette faible réactivité à la chélation possible entre l'H du groupement $\text{NH}-\text{COC}_6\text{H}_5$ et l'O du carbonyle voisin. Il faut d'ailleurs noter, dans cet ordre d'idées, que les points de fusion des dérivés substitués en 7 par des groupements contenant un H susceptible de chélation avec l'O du carbonyle (NH_2 , NHCOCH_3 , NHCOC_6H_5 , OH) sont anormalement bas.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Isomérisation catalytique de l'eugénol par le nickel Raney*. Note de M. ALEXANDRE HALASZ, présentée par M. Marcel Delépine.

L'isoeugénol est beaucoup utilisé en parfumerie et entre surtout dans les parfums d'œilletons. Bien qu'on le trouve en petite quantité dans de

(2) BUEHLER, POWERS et MICHELS, *J. Am. Chem. Soc.*, 66, 1944, p. 417-418.

nombreuses huiles essentielles ⁽¹⁾ on le prépare surtout par voie synthétique. La méthode de préparation consiste à chauffer l'eugénol avec des liqueurs contenant de la potasse caustique en excès ⁽²⁾. La plupart des méthodes ne diffèrent que par l'emploi du solvant : eau, alcool amylique, glycol, glycérol, etc. ⁽³⁾.

Nous avons remarqué la formation d'isoeugénol par une voie entièrement différente, notamment en chauffant l'eugénol avec du nickel Raney.

Nous avons opéré dans un ballon de 250 cm³ surmonté d'un réfrigérant à reflux, contenant 100 g d'eugénol et 10 g de nickel Raney, le tout était mis sous atmosphère d'azote et chauffé à l'ébullition. Après un temps déterminé, on a arrêté le chauffage et séparé le nickel par filtration et analysé le contenu du ballon. Le cours de la réaction a été suivi par la variation de l'indice de réfraction et par celle de la courbe d'absorption dans l'ultraviolet avec un spectrophotomètre Beckman, en comparant le spectre obtenu avec celui de l'isoeugénol pur.

Après 9 h de chauffage, on constate la présence de 32 % d'isoeugénol et au bout de 30 h, de 60 %. Par chauffage d'un témoin sans catalyseur, nous n'avons pas pu observer une transformation quelconque et l'on a retrouvé tout l'eugénol mis en œuvre.

La réaction terminée, nous avons rectifié le contenu du ballon et nous avons isolé l'isoeugénol qui s'est montré parfaitement pur, aussi bien au point de vue chimique, qu'olfactif. A côté de l'eugénol récupéré, nous avons noté la formation de 10 % de résine soluble dans la soude à 5 %.

En effectuant la même réaction en présence d'un solvant tel que le cymène, nous avons obtenu des résultats semblables.

En prenant date pour cette réaction, nous espérons en donner bientôt des résultats plus complets.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action du soufre sur le méthyl-1 cyclohexène.*

Note de MM. NOËL LOZAC'H et LOUIS LEGRAND, présentée par M. Paul Pascal.

En collaboration avec Y. Mollier ⁽¹⁾, l'un de nous a montré qu'il est possible de préparer des dithioles à noyaux condensés en partant de méthyl-1-cyclènes, en l'occurrence le méthyl-1-acénaphtylène. Dans le but d'élucider la nature des produits de sulfuration des terpènes, nous avons d'abord voulu voir comment se comporte le méthyl-1-cyclohexène sous l'action du soufre vers 200°.

On chauffe progressivement, sous reflux, un mélange de 60 g de soufre et

⁽¹⁾ GILDEMEISTER et HOFFMANN, *Les huiles essentielles*, édit. 1928, vol. I, p. 612.

⁽²⁾ TIEMANN, *Berichte d. chem. Gesells.*, 24, 1891, p. 2870.

⁽³⁾ T. WEST, H. STRAUZ et D. H. BARTON, *Synthetic Perfumes*, London, 1949, p. 277.

⁽¹⁾ *Bull. Soc. Chim.*, 1950, p. 1243.

de 33 g de méthyl-1-cyclohexène. La température du mélange réactionnel s'élève progressivement jusqu'à 205°. On maintient ensuite cette température pendant une heure.

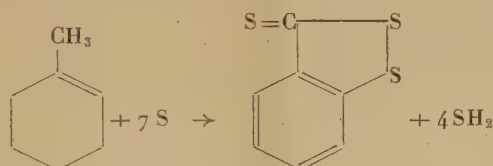
Au mélange encore chaud, on ajoute 50 cm³ de xylène; on laisse refroidir et l'on reprend par 300 cm³ d'éther, à l'ébullition. On laisse reposer 15 heures et l'on filtre. Le filtrat est traité par une solution de 20 g de chlorure mercurique dans 100 cm³ d'acétone. Le complexe qui précipite est essoré, puis décomposé par une solution aqueuse de sulfure de sodium.

La fraction organique est extraite au benzène. Par concentration et cristallisation, on obtient des aiguilles orangées, qui, après recristallisation dans l'alcool, fondent à 89-90°.

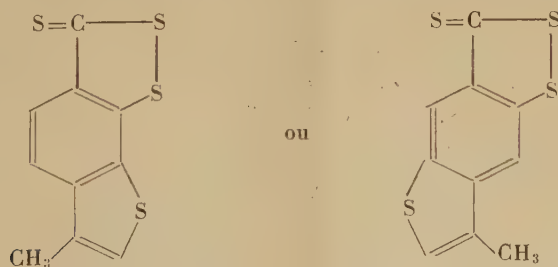
Analyse. — Calculé (C₇H₄S₃): C 45,62 %; H 2,19; Trouvé: C 45,66-45,64; H 2,39-2,40.

Nous avons identifié ce produit avec un échantillon de benzo-4.5 dithiole-1.2 thione-3 préparé par action du penta-sulfure de phosphore sur le saccharinate de sodium (²).

La benzo-4.5 dithiole thione-3 ainsi préparée fond à 89-90° et ne donne aucun abaissement de point de fusion par mélange avec le produit de sulfuration du méthyl-1 cyclohexène. La réaction de sulfuration que nous avons décrite peut donc être représentée par la formule.



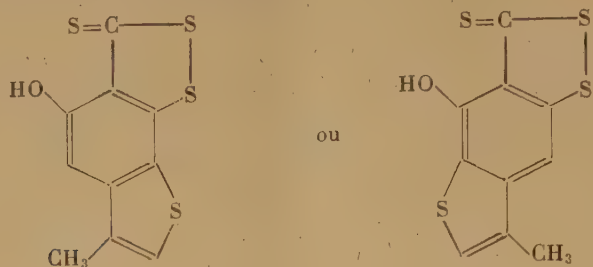
La réaction précédente permet d'interpréter les intéressants résultats de J. Schmitt et A. Lespagnol (³) qui, en sulfurant le dipentène ou la pulégone ont obtenu un dérivé tétrasulfuré C₁₀H₆S₄. Comme il est bien connu que des cycles thiophéniques se forment aisément dans les sulfurations, nous pensons que le produit tétrasulfuré en question possède à la fois un cycle thiophénique et un cycle dithiolique. On peut dans cette hypothèse envisager deux formules



(²) MANESSIER, *Gazz. Chim. Ital.*, **46**, I, 1915, p. 234-236.

(³) *Bull. Soc. Chim.*, 1950, p. 459.

En sulfurant la carvone, les mêmes auteurs ⁽³⁾ ont obtenu un phénol $C_{10}H_8OS_4$, pour lequel sont possibles les formules



CHIMIE ORGANIQUE. — *Obtention anormale du β -butyne-acétal.*

Note de MM. **JOSEPH WIEMANN** et **MICHEL CHAPERON**, présentée par M. Charles Dufraisse.

Préparation et description du β -butyne-acétal. Singularité de son mode de production.

Dans la préparation de l'acétal tétrolique par la méthode indiquée par Viguié ⁽¹⁾, le stade final, consistant dans l'enlèvement d'une molécule d'acide bromhydrique sur l'acétal monobromocrotonique par la potasse alcoolique, donne, à côté de l'acétal tétrolique et du produit initial, de l'acétal éthoxycrotonique; le rendement est en général médiocre.

Le traitement par la potasse aqueuse nous a donné de bien meilleurs résultats; en maintenant une agitation violente, à cause du milieu hétérogène, on arrive à rendre la réaction presque totale, mais l'on obtient à côté de l'acétal tétrolique, un isomère le β -butyne-acétal, mélangé très probablement du dérivé allénique $CH_2=C=CH-CH(OC_2H_5)_2$. Viguié qui avait essayé l'action du sodium et de la potasse sèche vers 180° à 200° sur l'acétate tétrolique a isolé l'éthoxy 1-butène 1.2-yne 3.4.

La potasse aqueuse, au contraire, vers $120-130^\circ$, donne à partir de l'acétal monobromocrotonique un mélange contenant jusqu'à 50 % d'un isomère de l'acétal tétrolique passant plus bas; la proportion de ce dernier semble diminuer par chauffage en présence de potasse; les constantes et propriétés lui font attribuer la formule du β butyne acétal $C_8H_{14}O_2$ ou $HC\equiv C-CH_2-CH(OC_2H_5)_2$; on trouve : E 156-158°; n_D^{19} 1,4303; D_4^{19} 0,886; ε_{19} 4,02; (C % 65,7; H % 9,7 pour 67,6 et 9,8), d'où R. M. 41,43 pour 40,43.

Le spectre Raman donne une fréquence à 2121 cm^{-1} correspondant à un acétylénique vrai; le nitrate d'argent alcoolique donne un précipité blanc de dérivé argentique, cristallisant avec une molécule de nitrate d'argent; il a été

⁽¹⁾ *Ann. de Chim.*, (8), 28, 1913, p. 433.

vérifié par hydrolyse et l'action du réactif de Schiff, que l'on se trouve bien en présence de l'acétal d'un dérivé aldéhydique et non d'un dérivé cétonique isomère.

L'acétal tétrorique, au contraire, donne : E 166°,5-167°,5; $n_D^{16,5}$ 1,4290; D_5^{17} 0,8999; $\epsilon_{16,5}$ 3,34 d'où RM. 40,68, en accord avec les résultats de Viguier ⁽¹⁾; le spectre Raman donne deux fréquences intenses à 2237 et 2313 cm^{-1} caractéristiques des acétyléniques disubstitués.

On remarquera l'exaltation de la réfraction moléculaire et la constante diélectrique plus élevée de l'acétylénique vrai; cette dernière, quoique la précision de nos mesures ne soit que de l'ordre de quelques pourcents, est augmentée d'environ 20 %.

Les premiers résultats obtenus semblent montrer que l'on se trouve dès le début du traitement en présence d'un mélange riche en acétal acétylénique vrai, contenant un peu d'allénique, mais qui évolue vers l'acétylénique disubstitué; l'hyperconjugaison ⁽²⁾ bien connue du groupement méthyle, doit conférer aux hydrogènes de ce groupement dans l'acétal monobromocétonique une mobilité telle que ce soient eux qui soient éliminés et isomérisés par la potasse.

RADIOCRISTALLOGRAPHIE. — *Deux utilisations de la machine optique pour le calcul des séries de Fourier* ⁽¹⁾. Note de M. GÉRARD VON ELLER, présentée par M. Paul Pascal.

I. Représentation « en relief » de la densité électronique. — Le mode ordinaire de calcul photographique de la densité électronique dans une maille cristalline ne permet pas de représenter simultanément, avec le même contraste, toutes les valeurs de cette fonction.

Afin de remédier à cet inconvénient, on a enregistré non pas la densité ρ_{xyz} elle-même, mais sa dérivée par rapport à une direction quelconque du plan de maille étudié :

$$\frac{\partial \rho_{xyz}}{\partial x} = \frac{-2\pi}{V} \sum_{R=0}^{R=\infty} \sum_{\varphi=0}^{\varphi=2\pi} \sum_{l=0}^{l=\infty} (F_{R\varphi} R \cos \varphi) \sin [2\pi R(x \cos \varphi + y \sin \varphi) + (2\pi lz + \alpha_{R\varphi l})]$$

($z = \text{const.}$; R, φ, l , coordonnées cylindriques du réseau réciproque).

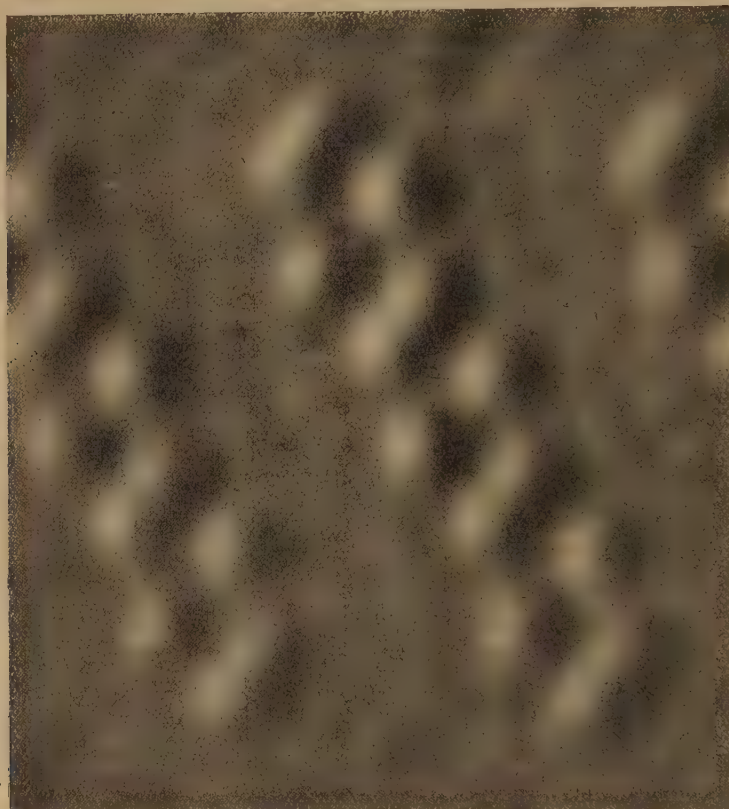
On obtient ainsi une image donnant une impression de relief et accusant des détails impossibles à déceler, à cause de leur finesse, par les procédés courants

⁽²⁾ Voir p. ex. : Cransford, *hyperconjugaison*, *Quarterly Review*, III, 1949, p. 226.

⁽¹⁾ G. von ELLER, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 1122.

de calcul arithmétique. La figure est une reproduction du cliché $\partial\rho/\partial x$ de l'anthracène (projection sur la face 010) ⁽²⁾.

2. *Mesure des facteurs de structure et de leurs phases.* — La technique indiquée ci-dessous est valable dans la mesure où les facteurs de diffraction des différents atomes en fonction de $\sin\theta/\lambda$ restent dans des rapports constants.



r_j, ω_j, z_j ($j=1, 2, 3, \dots, N$) étant les coordonnées cylindriques des N atomes de la maille cristalline ramenée à un cube, et Z_j les numéros atomiques correspondants, on écrit la transformée de Fourier suivante :

$$(1) \quad \tilde{F}_{hkl} = \tilde{A}_{hkl} + \sqrt{-1} \tilde{B}_{hkl} = \sum_{j=1}^{i=N} Z_j \cos[2\pi r_j(h \cos \omega_j + k \sin \omega_j) + 2\pi l z_j] \\ + \sqrt{-1} \sum_{j=1}^{j=N} Z_j \sin[2\pi r_j(h \cos \omega_j + k \sin \omega_j) + 2\pi l z_j]$$

avec l entier et $\tilde{F}_{hkl} = F_{hkl}(\Sigma Z_j / \Sigma f_j)$.

⁽²⁾ Données expérimentales de ROBERTSON, MATHIESON et SINCLAIR, *Acta Cryst.*, 3, 1950, p. 245.

Lorsque l est maintenu constant, la relation (1) correspond à une section de l'espace réciproque à la cote l .

L'appareil optique, travaillant de façon analogue à celle utilisée pour le calcul de la densité électronique, étudiera, au lieu de \tilde{A} et \tilde{B} , les quatre fonctions suivantes :

$$\begin{aligned}\tilde{A}_+ &= \left(\sum_j Z_j \right) + \tilde{A}, & \tilde{B}_+ &= \left(\sum_j Z_j \right) + \tilde{B}, \\ \tilde{A}_- &= \left(\sum_j Z_j \right) - \tilde{A}, & \tilde{B}_- &= \left(\sum_j Z_j \right) - \tilde{B},\end{aligned}$$

ceci simultanément pour toutes les valeurs de h et k .

Comme seules importent les valeurs de ces fonctions relatives à des indices h et k entiers, il a été possible de les grouper sur la même feuille de papier sensible autour de chaque nœud du réseau réciproque, après les avoir sélectionnées au moyen d'un masque convenable.

La comparaison directe des quatre densités photographiques permet l'évaluation de l'argument $\tilde{a}_{hkl} = \arctg \tilde{B}/\tilde{A}$ avec une erreur en tout cas inférieure à $\pm \pi/8$. Bien entendu une structure centrosymétrique n'exige que l'étude de \tilde{A}_+ et \tilde{A}_- , et le signe de \tilde{F}_{hkl} est ainsi déterminé sans ambiguïté.

Une mesure quantitative de \tilde{a}_{hkl} peut être obtenue au moyen d'échelles de densités appropriées, de même, d'ailleurs, qu'une évaluation de

$$|\tilde{F}_{hkl}|^2 = \frac{1}{4} [(\tilde{A}_+ - \tilde{A}_-)^2 + (\tilde{B}_+ - \tilde{B}_-)^2].$$

Cependant, si une valeur de $|\tilde{F}_{hkl}|^2$ plus précise est nécessaire, la machine peut étudier directement la fonction suivante :

$$\mathcal{F}_{hkl}^2 = \left(\sum_j Z_j \right)^2 - |\tilde{F}_{hkl}|^2 = \sum_{i=1}^{i=N} \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^{j=N} Z_i Z_j \{ 1 - \cos [2\pi r_{ij}(h \cos \omega_{ij} + k \sin \omega_{ij}) + 2\pi lz_{ij}] \},$$

où r_{ij} , ω_{ij} , z_{ij} sont les coordonnées cylindriques de l'atome j par rapport à l'atome i .

Dans le cas d'une maille totalement asymétrique contenant 20 atomes, les conditions expérimentales actuelles permettent de traiter jusqu'à 289 facteurs de structure géométrique en une demi-heure pour $[\tilde{A}_+, \tilde{B}_+, \tilde{A}_-, \tilde{B}_-]$, et en une heure pour \mathcal{F}_{hkl}^2 .

GÉOLOGIE. — *Le Trias au Nord d'Alès; le sondage de Lacoste (Gard).*
 Note de M. JEAN-PAUL DESTOMBES, transmise par M. Pierre Pruvost.

L'étude de quelques sondages carottés dans les morts-terrains du bassin houiller du Gard, permet de préciser la composition stratigraphique et l'épaisseur du Trias, formé de sédiments détritiques, cimenté par la dolomie, l'anhydrite et quelquefois le sel gemme.

Le morcellement des terrains secondaires de la bordure Sud-Est des Cévennes, amplifié par la nature souvent salifère du Trias, permet difficilement de reconstituer aux affleurements la composition même du Trias. Depuis quelques années, un certain nombre de sondages ont été exécutés pour la reconnaissance du Houiller, recoupant sa couverture triasique normale; ces sondages ont été entièrement carottés, et les différentes coupes ont pu être rattachées entre elles par des niveaux repères.

Un premier groupe de forages, situé entre 3 et 7 km au Nord d'Alès (La Blaquièrre, Lacoste, La Minette) permet d'attribuer au Trias de cette zone la composition ci-dessous, le forage de Lacoste ayant servi de type dans des couches *sub-horizontales*, bien qu'en grande partie salifères, entre un infra-lias fossilifère et le Houiller redressé.

Trias inférieur. — Arkose à ciment de dolomie et d'anhydrite (1 à 10 m).

Muschelkalk. — Dolomie noirâtre, souvent massive, alternant avec anhydrite, formant le ciment de matériaux détritiques, d'origine granitique et cristallophyllienne (30 à 50 m).

Keuper inférieur. — Alternance de marnes dolomitiques noires et d'anhydrite (sel gemme à La Blaquièrre, vers le tiers inférieur); à ces couches sont incorporés les mêmes matériaux détritiques que ci-dessus (100 à 120 m).

Keuper moyen et supérieur. — Grès et conglomérats à ciment dolomitique, et marnes dolomitiques bigarrées. Faune abondante de *phyllopoques caractéristiques* ⁽¹⁾. A la base, un niveau constant de marnes dolomitiques sableuses, rouge brique, immédiatement au toit du salifère (50 m).

Un deuxième groupe de forages, situés près de Saint-Florent-sur-Auzonnet, à 25 km au Nord d'Alès, montre que le Trias est presque entièrement dépourvu de couches salifères.

Trias inférieur. — Arkose à ciment siliceux ou dolomitique (10 à 12 m).

Muschelkalk. — Dolomies massives à lits quelquefois silicifiés, fossilifères : *Myoph.* cf. *elegans* et une *Myophorie* à côtes radiaires du type *M. Goldfussi* (dét. Ricour) supportant des marnes noirâtres à débris de lignites.

⁽¹⁾ S. DEFRETIN, *Ann. Soc. Géol. Nord*, 70, 1950 (sous presse) (*Faune découverte en carottes* par J. RICOUR).

Keuper. — A la base, quelques cargneules peu épaisses, un niveau de marnes dolomitiques sableuses, rouge brique, supportant une alternance de marnes dolomitiques bigarrées et de conglomérats à ciment dolomitique ou siliceux (30 à 40 m).

Le carottage continu de tous ces sondages a permis l'étude des matériaux constitutifs de la série triasique régionale, étude dont voici les résultats essentiels :

1° Le Trias de la région située au Nord d'Alès est formé de sédiments détritiques puissants, marquant la présence du socle cristallophyllien à proximité immédiate de son aire de dépôt jusqu'au Lias inférieur. Ce socle était granitique aux environs immédiats d'Alès (feldspaths abondants et très frais).

2° Les lagunes bordant la mer épicontinentale du Trias constituaient les bassins de réception de ces matériaux où ils étaient cimentés, soit par la dolomie, soit par l'anhydrite, soit même par le sel gemme, depuis la base du Trias jusqu'au Keuper supérieur exclusivement.

Le Trias recoupé dans les deux régions par les sondages comporte une succession stratigraphique semblable, si l'on fait abstraction des dépôts salifères. Ceux-ci, d'une part, remplacent latéralement la dolomie, et, d'autre part, provoquent des épaisissements locaux dus à l'inégalité de la subsidence du bassin bordier. Le sel gemme de La Blaquière n'existe plus à Lacoste à 1 km au Nord.

La première transgression marine du Trias ne peut être datée ici que par *Myophoria* cf. *elegans* Bunker, fossile trouvé aussi au Mas-Dieu par M. Bucklès à la base de la série dolomitique. Il est probable qu'ici comme à la Salle ⁽²⁾ l'époque de cette transgression est tardive à cause d'un relief encore vigoureux dû à l'orogénèse post-stéphanienne.

3° L'association minéralogique dolomie-anhydrite sous les formes les plus diverses, paraît originelle, comme dans les Pyrénées ⁽³⁾. De nouveaux types de cette association ont été rencontrés à Lacoste, tels que : oolites complexes à noyaux anhydritiques, ou à noyaux détritiques et cortex anhydritiques. Les cristaux de quartz bipyramidés à inclusion d'anhydrite se rencontrent en milieu dolomitique et sulfaté calcique (gypse, anhydrite) lorsqu'il y a eu mouvements : brèche tectonique, mouvement fluidal de l'anhydrite ou foisonnement, mouvements provoquant la ségrégation de l'anhydrite par rapport à l'argile dolomitique de constitution.

4° Enfin, ces sondages confirment, par les suppressions ou répétitions de couches restées horizontales, les résultats des études de la couverture

⁽²⁾ M. DREYFUSS, M. MAINGUY et V. MAUGUY *Comptes rendus*, 224, 1947, p. 1292.

⁽³⁾ J. P. DESTOMBES, *Publ. B. R. G. G.*, n° 7, 1949, p. 73.

du Houiller ⁽¹⁾. Le Trias généralement salifère a le plus souvent amorti les poussées d'âge tertiaire et ménagé les structures profondément plissées antérieurement au Trias, du Stéphaniens sous-jacent.

GÉOLOGIE. — *Contribution à l'étude du bassin houiller de Decazeville. Flore fossile du Mazel.* Note de M^{lle} JEANNE DOUBINGER et M. PIERRE VETTER, transmise par M. Pierre Pruvost.

La formation du Mazel occupe toute la région sud-est du Bassin de Decazeville entre la vallée du Riou-Vieux et celle du Riou-Mort. Vers le Nord, elle s'étend au delà de la route de Cransac à Firmy; à l'Est, elle disparaît sous une étroite bande d'Autunien discordant que surmonte la puissante série de grès rouges saxoniens du détroit de Rodez. Au Sud le Mazel est lui-même discordant sur les couches de l'Etang que l'on rattache au Système Moyen de Decazeville. Près du hameau des Caumels, à 2 km environ au nord-ouest du village d'Auzits, il semble reposer directement sur une avancée du Système Inférieur.

Dans cette formation du Mazel les poudingues dominent largement et séparent quelques passages schisto-charbonneux. Au toit des couches de houille et dans les schistes, on a récolté une flore assez abondante qui comprend :

Alethopteris Grandini Brong., *Callipteridium gigas* Gutb., *C. pteridium* Schloth.;

Odontopteris Brardi Brong., *O. cf. genuina* Gr. Eu., *O. minor* Brong., *O. minor-Zeilleri* Pot., *O. cf. obtusa* Brong., *O. subcrenulata* Rost., *Neuropteris cordata* Brong., *N. crenulata* Brong. (*N. prædentata* Goth.), *N. gallica* Zeill., *N. cf. Planchardi* Zeill., *N. pseudo-Blissi* Pot., *Linopteris Brongniarti* Gutb., *Cyclopteris* entiers et laciniés;

Dicksonites Pluckeneti Schloth., *Ovopteris pecopteroides* Landeskr., *Sphenopteris Casteli* Zeill., *Sph. Matheti* Zeill., *Sph. cf. fossorum* Zeill., *Zygopteris* sp., *Eremopteris* sp.;

Pecopteris Candollei Brong., *P. cyathea* Schloth., *P. Daubréei* Zeill., *P. densifolia* Goepp., *P. elaverica* Zeill., *P. feminæformis* Schloth., *P. hemitelioides* Brong., *P. cf. integra* Andrae, *P. cf. oreopteridia* Brong., *P. Monyi* Zeill., *P. plumosa-dentata* Brong., *P. cf. pseudo-Bucklandi* Andrae, *P. unita* Brong.;

Tæniopteris jejuna Gr. Eu., *T. multinervis* Weiss;

Diplotmema Busqueti Zeill., *D. Ribeyroni* Zeill.;

Sphenophyllum oblongifolium Germ. et Kaulf., *Sph. Thoni* Mahr.;

(¹) J. Louis, *B. S. G. F.*, (5), 19, 1949, p. 167.

Annularia sphenophylloides Zenk., *A. spicata* Guth., *A. stellata* Schloth., *Asterophyllites equisetiformis* Schloth., *Calamites Cisti* Brong., *C. cruciatus* Sternb., *Cordaites lingulatus* Gr. Eu., *Poacordaies* sp., *Aphlebia acanthoides* Zeill., *Aphlebia rhizomorpha* Zeill., et diverses graines.

Dans cet ensemble de plus de 50 espèces, on remarque :

1° La fréquence de *T. multinervis*, *P. Monyi*, *P. elaverica*, *Sph. Casteli* et *Sph. Thoni* qui sont caractéristiques du Stéphanien supérieur; on les a recueillis en plusieurs points du gisement;

2° La variété des *Neuropteris* et des *Sphenopteris*; ce caractère distinctif du Stéphanien supérieur a déjà été signalé par P. Bertrand ⁽¹⁾.

3° La persistance de plusieurs espèces qui apparaissent dès le Stéphanien moyen : *P. feminæformis*, *O. minor-Zeilleri*, *C. gigas*, *Ov. pecopteroides*.

De plus, on constate une certaine abondance de formes banales communes dans tout le Stéphanien et dépourvues d'intérêt stratigraphique, ainsi que des empreintes à affinités encore incertaines. Par contre, il faut souligner une certaine rareté des *Odontopteris* : ce n'est peut-être qu'un caractère local, puisqu'on les a récoltés en grand nombre dans les niveaux supérieurs de la découverte ⁽²⁾.

Conclusion. — Dans le Bassin de la Loire, des associations analogues caractérisent l'assise d'Avaize ⁽³⁾; l'ensemble de ces caractères floristiques nous permet donc de ranger la formation du Mazel dans le Stéphanien supérieur. De ce fait, elle occuperait le sommet de l'échelle stratigraphique locale de Decazeville et non la base du Système Moyen comme on le croyait autrefois ⁽⁴⁾, ⁽⁵⁾.

GÉOLOGIE. — *Sur quelques phénomènes de karstification d'âge éocène inférieur ou crétacé supérieur à la bordure Sud-Ouest et Sud du Massif Central.* Note de M. HENRY AGALÈDE, transmise par M. Pierre Pruvost.

Dans une étude parue en 1937 M. B. Gèze ⁽¹⁾ signalait, après Thévenin ⁽²⁾ l'existence, à la bordure Sud-Ouest du Massif Central de phénomènes karstiques liés à la phase d'aplanissement éocène et fossilisés à l'Oligocène par les remblaiements (*argiles à graviers*) du Sannoisien-Stampien.

⁽¹⁾ C. R. II^e Congrès de Stratigraphie Carbonifère, Heerlen, 1935, p. 67.

⁽²⁾ F.-M. BERGOUNIOUX et J. DOUBINGER, *Comptes rendus*, 217, 1943, p. 612.

⁽³⁾ P. CORSIN, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 117.

⁽⁴⁾ J. BERGERON, *Étude géologique du Massif ancien situé au Sud du plateau Central*, Paris, 1889.

⁽⁵⁾ J. BERGERON, JARDEL et PICANDET, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 3^e série, 28, 1900, p. 715.

⁽¹⁾ A. Agro., 29, 1937.

⁽²⁾ B. Serv. Carte Géol. Fr., 14, 1902-1903.

Or la karstification éocénique, si ce n'est crétacique, fut très générale à la bordure Sud-Ouest et Sud du Massif Central et sa présence conditionne la manière d'être hydrogéologique complexe de certaines régions.

1. Des travaux de Génie rural m'ont tout récemment amené à examiner les conditions géologiques et hydrogéologiques de l'anticlinal liasique du Caussanel, au Nord-Ouest de Villeneuve (Aveyron), dans la section de celui-ci recoupée par le ruisseau du Rey. Les eaux de ce ruisseau, qui apparaissent à la résurgence de même nom à l'endroit du contact par faille du Causse jurassique synclinal de Villeneuve dont elles sont originaires, se perdent sur le flanc Nord-Ouest de ce dernier, dans de multiples entonnnoirs crevant la couche résiduelle imperméable recouvrant les calcaires hettangiens-sinémuriens, et cela, bien en amont d'une deuxième faille faisant butter cette structure contre les couches bajociennes du Causse synclinal de Montsalès. Les eaux ainsi absorbées réapparaîtraient en résurgence dans les calcaires bajociens au Nord-Est du village de Montsalès.

La disparition des eaux du ruisseau du Rey, soit au Moulin de Naudet, soit au lieu-dit « Le Pradal », ne paraît se faire, à travers la couverture détritique imperméable crevée, que grâce à l'existence sous-jacente d'un karst fossile affectant les calcaires hettangiens-sinémuriens de la structure anticlinale. Ce karst fossile serait de formation antérieure à la couverture détritique le recouvrant. Or, cette dernière est constituée, tout au moins à sa base, par des *argiles à graviers* sidérolithiques d'âge éocène ou oligocène. Thévenin a montré ⁽³⁾, que la faille de Villefranche, dans la région de Villeneuve, avait joué à l'Éocène de 200 m environ. Si nous considérons que les mouvements pyrénéens ont débuté après le Sénonien et que ceux-ci n'ont pas été sans influencer par contre-coup la tectonique régionale, on peut admettre que le jeu vertical des failles a débuté dès cette période, désorganisant les niveaux de base et interrompant la karstification. Meynier ⁽⁴⁾ a signalé l'existence, entre les surfaces d'érosion pré-triasiques et éogènes, sur les Ségalas, l'existence d'une surface dite *niveau intermédiaire* qu'il rattache au Crétacé supérieur ou « au plus tard à l'Éocène inférieur ». Comme l'existence même de ce niveau est liée à une période d'érosion, il est tout à fait logique d'admettre que celle-ci, sur les surfaces calcaires en relief, fut accompagnée d'une karstification. L'érosion subaérienne, puis karstique, de la structure aujourd'hui enfouie du Rey, daterait donc du Crétacé supérieur ou de l'Éocène inférieur; la cessation de l'érosion karstique, consécutive de l'affaissement de la structure, se serait produite

⁽³⁾ *Loc. cit.*, p. 146.

⁽⁴⁾ A. MEYNIER, *A travers le Massif Central-Ségalas, Levézou, Châtaigneraie*, Éditions U. S. H. A. Aurillac 1931, p. 26-33.

à l'Éocène moyen; le remblaiement, puis la fossilisation, de la surface ainsi karstifiée et affaissée, dès les débuts de l'Oligocène.

L'actuel drainage souterrain des eaux du Rey en direction de la vallée du Lot, niveau de base, serait donc dû à la remise en activité postérieure du réseau karstique par « capture souterraine » provoquée par le réseau karstique plus récent du Causse jurassique de Montsalès.

2. En bordure Sud du Massif Central, des travaux de recherche d'eau pour l'alimentation de la ville de Rodez m'ont conduit à définir une structure brachysynclinale de calcaires hettangiens et de grès triasiques sous-jacents affaissée et coincée, en bordure occidentale de la chaîne axiale gneissique du Lézou, cela suivant deux failles parallèles. Un forage exécuté à ma demande, dans l'axe présumé du brachysynclinal considéré rencontra, à — 20 m de la surface et dans les calcaires hettangiens, une galerie karstique en charge qui, une fois le toit de la galerie percé, provoqua, dans le sondage jusque-là sec, une remontée d'eau jusqu'à — 6 m de la surface.

Du point de vue hydrogéologique, le réseau karstique découvert ne peut être imputé à une évolution karstique quaternaire ou même néogène. On se trouve là, en effet, en présence d'un témoin sédimentaire reste de la transgression triasicoliasique qui s'étendit discordante sur la pénélaine anté-triasique du complexe cristallophyllien Ségala-Lézou; témoin sédimentaire qui, karstifié et fossilisé, s'affaissa au Lutétien dans celui-ci sous l'effet des contre-coups des mouvements pyrénéens, suivant deux failles. Par conséquent les phénomènes karstiques sont antérieurs à l'effondrement. Ils seraient un témoin fossilisé du *niveau intermédiaire* de Meynier. En effet, la surface karstique considérée, affaissée et plissée en brachysynclinal entre le Sénonien et l'Éocène supérieur, a été ultérieurement recouverte par des *argiles à graviers*, elles-mêmes enfouies sous une couverture d'éléments argileux et clastiques postérieurs provenant de l'érosion des massifs cristallophylliens encaissants. Ces *argiles à graviers* ont été rencontrées, au contact des calcaires hettangiens, dans les avant-puits de forage, sous la couverture détritique postérieure épaisse de 3 m environ. Ailleurs, sur les flancs cristallophylliens et en bordure de la structure, cet ensemble détritique a été entraîné par les eaux sauvages pour ne plus subsister que dans l'axe même de la structure. Cette structure, puisque affaissée dans un massif gneissique imperméable l'auréolant de toute part et recouverte par un manteau détritique imperméable, ne peut s'être karstifiée après son affaissement dans les gneiss.

Le karst du brachysynclinal du Lézou antérieur à l'Éocène supérieur, a donc été réutilisé, depuis la fossilisation consécutive à son enfoncement dans le massif gneissique, comme un réservoir en charge où s'accumulent les eaux circulant dans les arènes gneissiques des bordures.

En conclusion, les phénomènes de karstification éocénique invoqués par

M. B. Gèze pour expliquer la genèse des poches à phosphorites et autres du Bas-Quercy sont, dans l'ensemble des régions Sud-Ouest et Sud, des phénomènes très généraux qui remonteraient au Crétacé supérieur-Éocène inférieur; à la suite des mouvements lutétiens qui les affectèrent, ceux-ci sont synchroniques du « niveau intermédiaire » de Meynier auquel ils se rattachaient antérieurement à leur enfouissement et à leur fossilisation ultérieure par les argiles à graviers de l'Éocène supérieur-Oligocène inférieur. Du point de vue hydrogéologique, les deux exemples cités montrent combien est complexe la réadaptation de ces karsts fossiles à un régime hydrogéologique plus récent.

PALÉONTOLOGIE. — *Sur deux bois silicifiés du Permien des Vosges.*

Note de M. **FRIDOLIN FIRTION**, transmise par M. Pierre Pruvost.

L'un des échantillons provient du Permien inférieur du Bassin de Villé (couches de Triembach), le second a été récolté dans les dépôts du Permien supérieur du Hang, au pied du Climont (bassin de Saint-Dié).

1. *Bois de Triembach.* — La section transversale montre une disposition zonée due à l'alternance de parties concentriques claires et foncées. En lame mince, on remarque des zones à trachéides entières séparées par des zones compactes à trachéides écrasées. Une disposition analogue a été reconnue dans d'autres bois fossiles plus récents, les fractions écrasées correspondent alors au bois de printemps plus vulnérable ⁽¹⁾.

La coupe radiale met en évidence des ponctuations hautes de 11,6 μ , monosériées ou bisériées alternes. Leur contour est, en général, hexagonal, mais certaines ponctuations unisériées sont subcirculaires. Les rayons médullaires renferment une substance foncée, qui rend difficile le repérage des ponctuations.

En section tangentielle, les rayons médullaires se montrent constitués par des cellules subelliptiques dont la hauteur est comprise entre 23,2 et 40,6 μ . Dans la plupart des rayons on compte de 1 à 10 cellules, mais certains peuvent en avoir jusqu'à 30.

Les rayons médullaires, unisériés dans l'ensemble, peuvent être bisériés sur une cellule placée à l'une des extrémités du rayon. La coupe tangentielle comporte, en outre, des ponctuations hexagonales unisériées et bisériées; leur hauteur atteint 11,6 μ .

2. *Bois du Hang.* — Ce bois, de teinte foncée, possède une partie externe de coloration rouge rappelant celle des calcédoines, qui se rencontrent dans les mêmes couches.

La section transversale est dépourvue de zones d'accroissement; les trachéides ont, pour la plupart, un contour plus ou moins frippé et plissé qui indique un bois en voie de décomposition.

(¹) F. FIRTION, *C. R. Somm. Soc. Géol. Fr.*, n° 13, 1945, p. 171,

Les ponctuations radiales, très difficiles à observer, sont unisériées ou bisériées alternes. Leur contour est hexagonal, leur hauteur atteint $11,6\mu$. Les cellules couchées des rayons médullaires sont plus ou moins allongées et possèdent une paroi lisse.

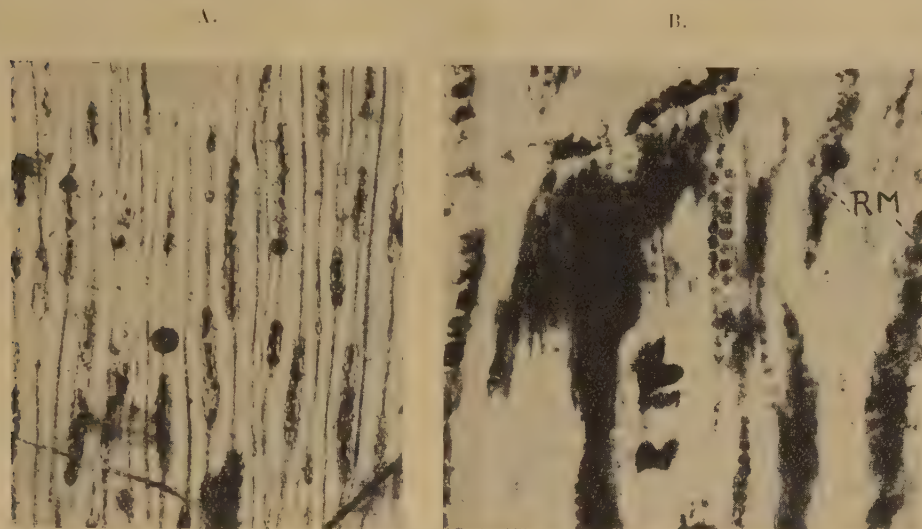


Fig. 1. — *Dadoxylon Rollei* var. *vogesiacum* nov. var.

A, section tangentielle, gross. $58 \times$ env.; B, section tangentielle montrant des trachéides pourvues de ponctuations; RM, rayons médullaires, gross. $170 \times$ env.

Les rayons comportent 1 à 20 cellules, mais dans le cas le plus fréquent, leur nombre n'excède pas 10. Les rayons unisériés prédominent, mais le nombre des rayons partiellement ou totalement bisériés est relativement élevé. La hauteur des cellules varie entre $23,2$ et $40,6\mu$, mais les valeurs les plus communes sont 29 et $34,8\mu$.

Conclusion. — D'après leurs caractères anatomiques, les deux bois examinés appartiennent au genre *Dadoxylon*. En raison de la présence de ponctuations tangentiellles et de la fréquence des cellules médullaires, le bois du Permien inférieur se rapproche de *Dadoxylon Rollei* Ung., qui est également une forme permienne. Il s'en sépare cependant par les rayons médullaires qui chez *D. Rollei* sont partiellement ou totalement bisériés jusqu'à concurrence de 40 %. La disposition unisériée des rayons ainsi que la hauteur des ponctuations permettent de le rapprocher de *D. Schenkii* Morg., dont il se distingue par la hauteur moins grande des cellules médullaires.

En conséquence, le *Dadoxylon* des couches de Triembach peut être considéré comme une forme intermédiaire entre *D. Rollei* et *D. Schenkii*; mais la présence de ponctuations tangentiellles, caractère rare chez les *Dadoxylon*,

laisse penser qu'il s'agit plutôt d'une variété de *D. Rollei* que j'ai dénommée *vogesiacum* en raison de son lieu de gisement.

Diagnose : *Dadoxylon Rollei*, var. *vogesiacum* nov. var.

Ponctuations radiales et tangentielles à contour hexagonal, unisériées ou bisériées alternes, hauteur : 11,6 μ environ. Rayons médullaires généralement unisériés, rarement bisériés sur une cellule terminale, formés le plus souvent de 1 à 10 cellules. Hauteur des cellules comprises entre 23,2 et 40,6 μ .

Gisement : Permien inférieur du Bassin de Villé (Bas-Rhin).

En ce qui concerne le bois du Hang, l'effacement des ponctuations n'a pas rendu possible l'observation de ces éléments sur les parois tangentielles des trachéides. Cependant, la présence de rayons médullaires partiellement ou totalement bisériés, l'absence de zone d'accroissement et la hauteur des cellules médullaires, indiquent également des affinités avec *D. Rollei*.

GÉOPHYSIQUE. — *Une nouvelle bande de vibration-rotation de la molécule OH dans le spectre du ciel nocturne*. Note (*) de M. MAURICE DUFAY, présentée par M. Jean Cabannes.

Les observations faites en collaboration avec J. Cabannes et J. Dufay (1) ont montré qu'en dehors des raies bien connues de [OI] et NaI le spectre d'émission du ciel nocturne, entre 5 800 et 6 900 Å, contenait uniquement des bandes de vibration-rotation de la molécule OH.

La dernière bande observée du côté des courtes longueurs d'onde est la bande (8,2), dont la branche Q se trouve superposée au doublet du sodium. Son intensité laissait prévoir la possibilité d'observer dans la même séquence, la bande (7,1) dont l'origine doit se trouver à 5 563,9 Å d'après Meinel (2) ou à 5 565,5 Å d'après la formule donnée par Cabannes et ses collaborateurs (1). Des observations anciennes indiquaient bien la présence d'une bande faible et probablement complexe, du côté rouge de la forte raie 5 577,35 Å de l'oxygène, dont le voisinage est extrêmement gênant. On avait trouvé en effet les radiations 5 663 Å [J. Dufay (3)], 5 620 Å (4) et 5 682 Å (2) [L. A. Sommer (5)], 5 646 Å (3) et 5 698 Å (2) [J. Cabannes (6)].

Grâce à sa dispersion relativement grande (230 Å : mm à 5 577 Å) et à son excellent pouvoir de résolution, le spectrographe à deux prismes de J. Cojan (6)

(*) Séance du 11 juin 1951.

(1) *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 1233.

(2) *Astrophys. J.*, 112, 1950, p. 555.

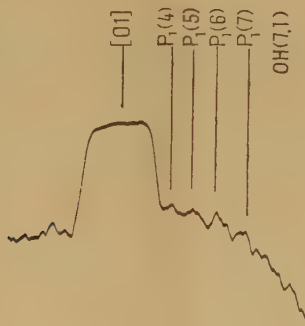
(3) *Comptes rendus*, 193, 1931, p. 1106; *J. Phys.*, série VII, 4, 1933, p. 221.

(4) *Z. Physik*, 77, 1932, p. 374.

(5) *J. Phys.*, série VII, 5, 1934, p. 601.

(6) *Ann. Astrophys.*, 10, 1947, p. 33.

m'a permis de caractériser très nettement la branche P de la bande (7, 1). J'ai utilisé les plaques Eastman 103 aG, très sensibles dans cette région mais dont le grain est malheureusement assez gros. Avec des poses variant de 5 à 12 h, on distingue, du côté rouge de la raie 5577 Å très surexposée, un groupe de raies faibles qui correspondent aux raies individuelles de la branche P. On les pointe aisément au comparateur ou sur les enregistrements microphotométriques (voir figure ci-dessous). Sur les clichés où la raie 5577 Å est moins forte, on voit aussi du côté violet une faible radiation difficile à pointer (longueur d'onde voisine de 5545 Å) qui représente le maximum de la branche R. La branche Q est inobservable en raison de la proximité de la raie 5577 Å.



La deuxième colonne du tableau ci-dessous donne les longueurs d'onde moyennes mesurées sur neuf clichés. Les deux radiations observées par Cabannes correspondent bien aux raies $P_1(5)$ et $P_1(7)$.

	λ observés (Å).	Nombre d'ondes ν (vide) (cm^{-1}).	Origine ν_0 (cm^{-1}).	λ calculés avec $\nu_0 = 17\,978,5 \text{ cm}^{-1}$ (Å).
$P_1(4)$	5623,0	17 779,0	17 976,7	5622,5
$P_1(5)$	5643,6	17 714,2	17 979,5	5643,6
$P_1(6)$	5668,0	17 637,9	17 979,3	5668,0
$P_1(7)$	5695,5	17 552,8	17 978,7	5695,6

Les raies de la branche P doivent être doubles en raison de la duplicité du niveau $^2\Pi$, mais, sur mes clichés, on ne distingue facilement que les raies correspondant aux transitions entre les niveaux $J_{3/2}(P_1)$. Les raies relatives aux niveaux $J_{1/2}(P_2)$, bien plus faibles, n'apparaissent pas nettement.

A partir des seules raies de la branche P_1 , on peut déterminer le nombre d'ondes par centimètre de l'origine de la bande, en évaluant le dédoublement par la formule de Hill et Van Vleck ⁽⁷⁾. On peut écrire en effet

$$\nu_0 = P_1(k) - k^2(B_{1''} - B_{0''}) + 2kB_{0''} + B_{0''} + \delta\left(J = k + \frac{1}{2}\right),$$

(7) *Molecular Spectra and Molecular Structure*, 2^e édition, 1950.

en posant

$$\delta(J) = \frac{B_{v'}}{2} \left[4 \left(J - \frac{1}{2} \right)^2 + \frac{A}{B_{v'}} \left(\frac{A}{B_{v'}} - 4 \right) \right]^{\frac{1}{2}} - \frac{B_{v''}}{2} \left[4 \left(J + \frac{1}{2} \right)^2 + \frac{A}{B_{v''}} \left(\frac{A}{B_{v''}} - 4 \right) \right]^{\frac{1}{2}}.$$

J'ai effectué les calculs avec les constantes de rotation données par Herzberg⁽¹⁾ $B_e = 18,86$, $\alpha = 0,69$ et la constante de couplage $A = -138,3 \text{ cm}^{-1}$ ⁽²⁾. Les nombres obtenus conduisent à prendre $\nu_0 = 17978,5 \text{ cm}^{-1}$. Avec cette valeur, un peu supérieure à celle extrapolée par Meinel (17968 cm^{-1}), on calcule les longueurs d'onde des raies P_1 (colonne 5 du tableau). Elles concordent avec les longueurs d'onde mesurées à $\pm 0,5 \text{ Å}$ près.

On remarquera que dans toutes les mesures photométriques faites soit avec un filtre interférentiel (A. Vassy, E. Vassy et P. Abadie, F. E. Roach et D. Barbier), soit avec un spectrographe peu dispersif muni d'une fente large (J. Dufay et Tcheng Mao-Lin), l'intensité globale de la bande (7,1), avec ses branches R, Q et P se superpose à celle de la raie 5577 Å . Ce fait risque de fausser les mesures d'altitude par comparaison des intensités près du zénith et près de l'horizon, puisque les bandes de OH semblent être émises à une altitude plus basse que la raie 5577 Å . De même la bande (8,2), superposée à la raie D, perturbe les observations relatives au doublet du sodium. Des mesures spectrophotométriques seront nécessaires pour évaluer l'importance de cette cause d'erreur.

Océanographie. — *Sur la nature du « Rebord Continental » à l'Ouest de la Manche.* Note (*) de MM. **JACQUES BOURCART** et **PIERRE MARIE**, transmise par M. Pierre Pruvost.

On sait⁽¹⁾ que la Manche se termine à l'Océan Atlantique par un talus modelé en hauts fonds : Hurd Bank, Grande Sole, Petite Sole, Banc de la Chapelle, etc., allongés suivant l'axe de cette mer et séparés par des sillons parallèles. L'image évoque assez bien un delta raviné; mais les chalutiers rochelais draguent des Polypiers branchus sur tous les pédoncules entre les sillons. Ceci laisse supposer que le talus est rocheux, comme probablement sur toutes les rives du Golfe de Gascogne, ce qui contredit l'idée classique d'un « talus continental ».

Mais, jusqu'à présent, la nature géologique du Rebord et du Plateau continental est inconnue, à l'exception de la marge continentale⁽²⁾ de la Californie et des roches que les océanographes américains ont réussi à

(*) Séance du 4 juin 1951.

(1) Particulièrement grâce aux sondages du *Président Théodore Tissier*. Voir les cartes, fig. 2, 3, et 4, in LE DANOIS, *Les Profondeurs de la Mer*, Paris, 1948.

(2) Continental borderland de Shepard.

arracher des parois des canons sous-marins de Californie et de Nouvelle-Angleterre et nous-mêmes de ceux du Golfe du Lion.

Mais, récemment deux trouvailles ont été faites qui jettent quelque lumière sur ce problème. Le Transport de la Marine Royale britannique ⁽³⁾ « Monarch », mouillé par 2 743 m de fond approximativement par 47° 30' N et 8° 45' W, c'est-à-dire au large du Banc Shamrock, a relevé son ancre à laquelle était attachée de la vase bleue dans laquelle Ovey a recueilli une *Hantkenina* éocène. Cet auteur ⁽³⁾ y signale, en outre, *Reussella* (*Bulimina*) *limbata* WHITE, de la *Mendez Formation* (Crétacé) de Mexico, *Stensiöina pommerana* BROTZEN (Maestrichtien) et *Pseudotextularia fructicosa* EGGER, du Sénonien.

Par 48° 15' N et 9° 55' W, au large de la Petite Sole, à 2 500 m de profondeur, le releveur du câble français « Alsace » entre Brest et Fayal a recueilli le 19 juillet 1947, dans son grappin, un fragment de 25 cm sur 10 cm d'une craie d'un gris bleu, très tendre à l'origine.

Ce calcaire, actuellement dur, fait difficilement effervescence à l'acide. Il est très imprégné d'opale.

Au microscope, il est composé de granules de calcite, un peu brunie par du fer, de l'ordre du μ , parfois un peu recristallisé, avec un peu de quartz détritique, corrodé ou nourri de 20 à 90 μ , des fragments de muscovite et des grains de glauconie parfois oxydée, paraissant enlevés à une formation plus ancienne. On note quelques rares cristaux détritiques de calcite. Les éléments biologiques sont essentiellement des spicules d'Éponges calcaires, souvent brisés, presque toujours complètement ou incomplètement transformés en opale globulaire. Les Foraminifères, surtout les Globigérinidées sont assez nombreux; leurs tests parfois remplis de calcite, épigénisée par l'opale ou par des globules de pyrite. En outre, il existe quelques rares Radiolaires.

Les Foraminifères sont les suivants (dét. M. Marie) : *Globigerina* sp., *Gl. mexicana* Cushman, (Tantoyuca 16-17-21) ⁽⁴⁾, *Angulogerina angulosa* Williams, *Angulogerina* sp., *Bigenerina* sp., *Cassidulina globosa* Hantken (Alazan 26, 13), *Nonion umbilicatus* Montagu (Alazan 25, 12-13), *Nonion Hantkeni* Cushman-Applin (Alazan 25-20).

Cette faune est vraisemblablement oligocène et, comme pour le premier cas, on notera les affinités mexicaines.

Or nous savons que la Manche est un synclinal où affleurent sur les bords le Turonien et l'Éocène et les mesures sismiques de E. C. Bullard

⁽³⁾ J. D. H. WISEMAN et C. D. OVEY, *Proceed. Geol. Ass.*, (1), 61, 1950, p. 43.

⁽⁴⁾ Les références se rapportent aux localisations et aux figures de ces espèces dans la microfaune oligocène du Mexique (J. A. CUSHMAN, *J. paleont.*, 1, 1927, p. 147-172, pl. 23-28).

et T. F. Gaskell ont montré qu'en face du Cap Land's End, au bord supérieur du Plateau continental, le remplissage post-hercynien était de 2438 m (3 599 au large de la *Coastal plain* des États-Unis), d'après Maurice Ewing et ses collaborateurs). Il est donc vraisemblable que le pendage des couches se fait vers le Sud-Ouest, vers les fonds océaniques de 4 000 m. L'image, de part et d'autre de l'Atlantique, est celle d'un grand synclinal. Les recherches sismiques de Weybull ⁽⁵⁾ et les récentes mesures britanniques de la gravité ⁽⁶⁾ inclinent à admettre un remplissage épais de sédiments dans le bassin atlantique oriental (3 460 m), l'idée classique d'une faille séparant le Plateau continental des fonds océaniques n'est plus guère admissible.

Une autre conclusion technique se dégage de ces observations. Il est possible de recueillir, avec un grappin ou une ancre spéciale, des échantillons de roches du Rebord continental. Les deux échantillons que nous possédons sont distants de moins de cinquante milles.

Enfin, il semble du plus haut intérêt de lever, au sondeur continu, les sillons qui accidentent l'extrémité de la Manche, et celui qui, suivant Le Danois, est un prolongement de la Loire actuelle, pour déterminer s'il s'agit, comme cela est vraisemblable, de cañons sous-marins.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Stimulation de la croissance initiale de l'Orge par traitement des graines à la coumarine*. Note de M. JEAN LAVOLLAY et M^{me} FRANÇOISE LABOREY, présentée par M. Maurice Javillier.

La coumarine est bien connue comme inhibiteur puissant de la germination et de la croissance radiculaire. Nous avons trouvé que, dans certaines conditions de concentration et d'application, cette substance se comporte en facteur de croissance positif.

Pour l'étude des inhibiteurs de la germination on peut utiliser la méthode habituelle de détermination du taux de germination en faisant germer les graines sur un support poreux (sable, coton ou papier) imprégné d'une solution de la substance et comparer les nombres des graines ayant germé dans ces conditions avec le nombre de graines germant sur le même support imprégné d'eau. Cette méthode ne donne que des renseignements grossiers sur l'activité de la substance. Dans le cas de la coumarine, elle montre qu'il y a généralement inhibition complète à la concentration 10^{-3} et que des dilutions de plus en plus grandes conduisent à des taux croissants de

⁽⁵⁾ GÖTEBORG, K. VETENS, SAM et MANDAL, 6 (B₅), 4, 1947, p. 7-17.

⁽⁶⁾ R. C. BROWNE et R. I. B. COOPER, *Phil. Trans. Roy. Soc. of London*, A. 242, p. 243-310.

germination; elle ne donne aucun renseignement sur la croissance ultérieure des jeunes plantes.

La méthode que nous utilisons, décrite dans un Mémoire à la Société Botanique de France (1) permet de mesurer les effets des régulateurs de croissance sur le taux de germination et sur la croissance de la jeune plante. Les graines sont généralement des grains d'Escourgeon d'hiver. Les semences sont traitées, soit par imbibition avec une solution aqueuse de la substance, au cours d'une prégermination de 24 h sur sable imprégné de cette solution; soit par trempage sous une couche de liquide de 10 cm de hauteur. Les témoins sont toujours traités de la même manière, mais avec de l'eau pure.

Les effets de tels traitements sont appréciés par la méthode résumée ci-après.

Trente graines, prélevées au hasard, sont déposées à l'intérieur de tubes de verre individuels longs de 20 cm, ouverts aux deux extrémités et présentant un étranglement à 20 mm de l'extrémité supérieure, sur lequel repose la graine. On place un tampon de coton hydrophile imbibé d'eau à côté de la graine; les tubes sont placés verticalement dans des conserves en verre renfermant un peu d'eau. Trente tubes identiques renfermant les graines témoins sont placés dans une autre conserve et l'ensemble, déposé sur une cuvette plate renfermant un peu d'eau, est recouvert d'une cloche en verre et porté à l'étuve à 20°C, à l'obscurité. Le temps de culture sur tubes est facultatif, généralement compris entre 3 et 6 jours. Lors de la récolte, les jeunes plantes, dont les racines se sont développées dans l'atmosphère humide des tubes, sont extraites de ceux-ci; les longueurs des gemmules et des radicules sont mesurées. On compare les sommes des longueurs des plantes dont les graines ont été traitées aux sommes des longueurs des plantes témoins.

Lorsque la coumarine est appliquée par imbibition des graines au cours de la prégermination de 24 h, en large contact avec l'air, des concentrations égales ou inférieures à 10^{-5} (optimum entre 10^{-7} et 10^{-9}) stimulent la croissance des gemmules et des radicules.

Le degré d'activité de la coumarine comme facteur de croissance est assez irrégulier; il dépend notamment de la température et de la durée de l'expérience; mais il est du même ordre de grandeur que celui de l'acide indole-3 acétique (déterminé par la même méthode).

Le tableau suivant comprend à titre d'exemple quelques résultats.

Les concentrations relativement fortes (par exemple 10^{-5}) qui ont, à une température donnée, un effet favorable au début de la croissance (par exemple 3 jours) deviennent généralement défavorables si l'on élève la température, ou si l'on allonge le temps de culture, les autres conditions restant inchangées. Les faibles concentrations (par exemple 10^{-10}) ne montrent qu'un effet favorable lent à se manifester (6 jours par exemple). On observe d'ailleurs des faits analogues avec l'acide indole 3-acétique.

(1) Mémoire en cours d'impression.

Concentration de la coumarine au cours de la prégermination (24 h).	Température en cours de culture (°C).	Durée de la culture (jours).	Sommes des longueurs, en pour-cent des sommes des longueurs des témoins.	
			Gemmules.	Radicules.
10^{-5}	20	3	156	116
	20	4	126	118
	20	5	92	90
10^{-7}	22	3	158	121
10^{-9}	20	4	141	111
	20	5	120	124
10^{-10}	22	6	120	132
10^{-11}	22	6	115	117

Lorsque la coumarine est appliquée au cours d'un trempage des graines et lorsque celles-ci sont ensuite cultivées sur tubes, suivant notre méthode, elle exerce également des effets stimulants à des concentrations analogues. Ces effets sont nettement apparents à partir de 2 h de trempage. Si la durée de l'immersion est prolongée (par exemple pendant 24 h) les phénomènes sont d'interprétation plus difficile, car les témoins trempés dans l'eau pure ont un pouvoir germinatif très atténué.

En résumé, le traitement des graines d'Orge (Escourgeon d'hiver) par des solutions de coumarine suffisamment diluées (concentration inférieure à 10^{-5}) au cours d'une prégermination de 24 h à l'air, entraîne une stimulation de la croissance analogue à celle que provoque l'acide indole 3-acétique.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur les facteurs déterminant la reprise de l'activité du cambium chez diverses essences forestières.* Note de M. CLÉMENT JACQUIOT, présentée par M. Raoul Combes.

Des expériences, portant sur plusieurs essences forestières, de cultures de tissu cambial pendant la saison de repos de la végétation, ont montré que dans la majorité des cas ce tissu reprend son activité dès qu'il est soumis à une température suffisante, en l'absence de tout facteur de croissance. La lignification des tissus néoformés est aberrante et très incomplète.

Des recherches anciennes ⁽¹⁾ ou récentes ⁽²⁾ ont eu pour objet de déterminer si la reprise d'activité de l'assise cambiale des arbres dépend ou

⁽¹⁾ R. HARTIG, *Bot. Zeits.*, 50, 1892, p. 176-180, 193-196; L. JOST, *Bot. Zeits.*, 49, 1891, p. 485-495, 501-510, 525-531, 541-547, 557-563, 573-579, 589-596, 605-611, 625-630.

⁽²⁾ C. JACQUIOT, *Rev. Forest. Française*, 12, n° 11, 1950, p. 605-609; J. H. PRIESTLEY and L. I. SCOTT, *Proc. Leeds. Phil. Soc.*, 3, 1936, p. 235; P. F. WAREING, *Nature G. B.*, 166, 1950, p. 278.

non du développement des bourgeons au début de la saison de végétation. L'ensemble des résultats obtenus présente des contradictions assez nombreuses.

J'ai effectué une nouvelle série d'expériences en vue de rechercher si du tissu cambial prélevé à une époque quelconque de la période de repos pouvait être cultivé *in vitro*.

Essences étudiées. — Salicales : *Populus Tremula* L. Fagales : *Betula verrucosa* Ehr. *Fagus sylvatica* L. *Quercus pedunculata* Ehr. et *Q. sessiliflora* Sm. *Castanea vesca* Gaertn. Urticales : *Ulmus campestris* Sm. Rosales : *Robinia pseudacacia* L. Malvales : *Tilia parvifolia* Ehr. Rubiales : *Sambucus nigra* L.

Technique. — 1° Pour toutes les essences énumérées, du tissu cambial prélevé suivant la méthode de Gioelli a été cultivé *in vitro* sur un milieu constitué par : solution de Knop diluée de moitié, gélose 1,3 %, glucose 2 % ⁽³⁾. La température était de 25°. Dans certaines expériences des séries de cultures ont été effectuées sur le même milieu additionné de pantothénate de calcium à $5 \cdot 10^{-7}$.

Les prélèvements se sont échelonnés de fin septembre au début d'avril, et ont été effectués d'une part sur des arbres de futaie âgés de 60 à 100 ans, d'autre part sur des brins de taillis de 30 ans.

2° Ces expériences ont été complétées par la culture de rondelles de tiges d'arbres, à demi-immergées dans l'eau, sans apport d'aucun aliment ni d'aucun facteur de croissance et maintenues à 25°. Ces expériences complémentaires ont porté sur *Quercus pedunculata* (prélèvement le 10 janvier), *Fagus sylvatica* (25 janvier), *Tilia parvifolia* (6 février).

Résultats. — 1° Dans toutes les expériences le tissu cambial de *Populus Tremula*, *Betula verrucosa*, *Quercus pedunculata* et *Q. sessiliflora*, *Castanea vesca*, *Ulmus campestris*, *Tilia parvifolia*, *Robinia pseudacacia* a proliféré en formant d'une part un bourrelet autour des explantats et d'autre part une certaine épaisseur de tissus entre bois et liber. Le tissu libérien également, prolifère plus ou moins activement.

2° En ce qui concerne *Fagus sylvatica* les explantats prélevés le 20 mars ont activement proliféré. Le prélèvement du 25 janvier n'a fourni qu'une prolifération très faible, mais dans la rondelle de tige, prélevée à la même date et cultivée dans l'eau, le cambium a formé une couche de tissus en consommant l'amidon de l'aubier.

3° Le tissu cambial de *Sambucus nigra* n'a pas proliféré en l'absence de facteur de croissance, mais s'est développé très activement sur un milieu contenant du pantothénate de calcium à la concentration $5 \cdot 10^{-7}$.

(3) Ce milieu contient une petite quantité d'aneurine introduite par la gélose.

4° Dans les rondelles de tiges, à l'édification des tissus néoformés correspond une consommation rapide des substances d'accumulation de l'aubier.

5° Qu'il s'agisse des cultures suivant la méthode de Gioelli ou des cultures de rondelles de tiges, les cellules de la zone la plus interne de tissus néoformés ne se lignifient que sporadiquement et se différencient souvent en cellules ligneuses aberrantes présentant des épaississements réticulés.

Conclusions. — 1° Le tissu cambial de la majorité des essences étudiées dispose d'une réserve suffisante de facteurs de croissance pour pouvoir proliférer dès qu'il est soumis à une certaine température.

2° Chez *Sambucus nigra* le tissu cambial ne peut proliférer sans un apport d'acide pantothénique. Dans ce cas, la reprise d'activité du cambium serait normalement déterminée par l'afflux d'acide pantothénique élaboré par les pousses en voie de développement. Chez *Fagus sylvatica* la faculté de prolifération du tissu cambial en l'absence d'un facteur de croissance ne paraît pas constante.

3° Chez toutes les essences la lignification des tissus néoformés est aberrante et très partielle. Il semblerait donc que ce processus soit lié directement à l'activité des pousses.

MORPHOLOGIE VÉGÉTALE. — *Principes de l'identification des sporophylles chez les Angiospermes (Dicotylédones).* Note de M. PIERRE GAVAUDAN et M^{lle} GERMAINE DEBRAUX, transmise par M. Robert Courrier.

Exposé des principes généraux de morphologie comparée utilisés dans l'assimilation de l'étamine et du carpelle à des sporophylles; exemples chez les Rosacées et les Renonculacées.

Les principes suivants nous guident dans ces recherches :

1° La feuille des Dicotylédones est divisée en métamères ⁽¹⁾ dont le nombre et le degré de développement sont variables mais qui conservent des valeurs constantes. La métamérisation de la feuille doit se retrouver dans les pièces sexuelles si ces dernières sont des sporophylles. Nous nous accordons ainsi avec Gluck ⁽²⁾ sur le principe de la recherche des homologues entre les parties constitutives de la feuille et celles des pièces florales.

2° On ne doit pas rechercher des homologues globales entre un type de feuille adulte abstrait et simplifié et les pièces sexuelles, mais entre les parties constitutives de ces dernières et les métamères de la feuille dont certains prédominent déjà au cours du cycle végétatif à la suite d'une

⁽¹⁾ P. VUILLEMIN, *Les anomalies végétales*, Paris, 1926.

⁽²⁾ *Blatt und Blüte morphologische Studien*, Iéna, 1919.

croissance allométrique. Ceci entraîne l'existence de relations entre les polarités végétatives et sexuelles dans les sporophylles.

3° La variété des pièces sexuelles normales et tératologiques n'est pas due à des accidents imprévisibles et inexplicables si la construction des pièces obéit à un plan de composition.

4° On a parfois refusé tout intérêt phylogénique aux formes tératologiques parce qu'elles ne reproduisent pas des dispositifs ancestraux. Mais une analyse étendue des formes actuelles permet d'établir une typologie des pièces sexuelles expliquant des structures qui, autrement, demeurent incompréhensibles. En fait, la tératologie ne peut se séparer de la phylogénie, car certaines structures, toujours présentes dans nombre de familles, sont l'équivalent de cas tératologiques observables dans d'autres familles. Certaines structures staminales normales paraissent liées à l'hermaphroditisme des Angiospermes et se réalisent régulièrement en conséquence d'un certain équilibre génique, ou occasionnellement et tératologiquement, dans les fleurs doubles où cet équilibre est déplacé. Les recherches de Anderson et De Winton ⁽³⁾ et de Lamprecht ⁽⁴⁾ montrent d'ailleurs un parallélisme des altérations foliaires et florales dans certaines mutations.

Voici des exemples concrets de l'application de ces principes.

L'étamine est le plus souvent considérée sous la forme la plus simple d'une pièce formée d'une anthère et d'un filet, mais c'est une erreur de méthode de n'envisager que le type le plus réduit, et rares sont les morphologistes qui, tels Wilson ⁽⁵⁾, ont tenté d'expliquer les cas compliqués comme celui des étamines des Mélastomacées. Wilson a cru trouver là une application de la théorie du *télome*, encore que ces appendices puissent peut-être s'expliquer comme des reliquats d'une structure métamérisée (problème actuellement à l'étude). A côté des étamines à appendices latéraux, il existe des étamines à connectif porteur d'un prolongement apical : citons parmi des dizaines de familles, les Magnoliacées, Nymphéacées, Monimiacées, Eupomatiacées, Sargentodoxacées, Diptérocarpacées, Protéacées, Humiriacées, Apocynacées, Aristolochiacées, Cucurbitacées, Éléocarpacées, etc.; la répartition de ces appendices du connectif est donc très large. Les cas tératologiques, très fréquents chez *Rosa*, *Crataegus*, *Aquilegia*, *Pæonia*, montrent toutes les transitions entre étamines à connectif ordinaire ou muni de prolongements ressemblant plus ou moins à ceux que l'on trouve dans les familles précitées. Enfin l'étude des staminodes tératologiques indique les homologues suivantes : filet-base foliaire, anthère-base et marges du limbe, appendice-apex du limbe. L'existence

(3) *Ann. Bot.*, 49, 1935, p. 671-688.

(4) *Arch. Zürich Klaus-Stift*, 20 (Suppl.), 1945, p. 126-141.

(5) *Amer. J. Bot.*, 37, 1950, p. 431-444.

d'anthères surmontées d'un vrai stigmate indique également l'homologie appendice-stigmate.

D'autre part, nous étendons aux *Pæonia* les considérations antérieurement développées à propos des *Rosa* ⁽⁶⁾ : les carpelles anormaux et ouverts montrent les homologies partie fertile-base foliaire et partie stérile ou stigmate-apex foliaire. Enfin, les pétales sont des écailles construites sur le type de la stipulation dite « totale » [Troll ⁽⁷⁾], comme en témoigne souvent sur leur face dorsale la présence d'un rudiment limbaire émigré jusqu'à la base des pièces. Ce dernier phénomène permet de comprendre les carpelles à style latéral des Rosacées telles que les *Alchemilla* et *Fragaria*.

La métamérisation de la feuille végétative se retrouvant dans les pièces périnthaires et sexuelles, nous ne pouvons admettre les théories générales de Grégoire ⁽⁸⁾ et de Plantefol ⁽⁹⁾ niant l'existence de sporophylles chez les Angiospermes. Tous les phyllomes végétatifs et sexuels appartiennent à un type structural commun dont la définition est indépendante des circonstances ontogéniques ou phyllotaxiques.

Nous étudierons ultérieurement comment ces notions pourraient s'accorder avec la théorie du télome et avec l'hypothèse d'ancêtres des Angiospermes à pièces hermaphrodites.

BOTANIQUE APPLIQUÉE. — *Sur un nouvel alcaloïde cristallisé extrait d'une Rubiacée gabonaise et appartenant à un type chimique inédit.* Note de M. RAYMOND-HAMET, présentée par M. Auguste Chevalier.

Grâce au concours du Professeur Auguste Chevalier et de l'Abbé Walker, j'ai pu disposer de quelques centaines de grammes d'écorces d'une Rubiacée du Mayombe accompagnées d'échantillons d'herbier fleuris et fructifiés prélevés sur l'arbre même qui les avait produites. Ces échantillons m'ont permis de rapporter la plante à la rare Rubiacée-Cinchonée que Good a décrite sous le nom de *Pausinystalia mayumbensis*, mais qui, comme je l'ai démontré, appartient en réalité au genre *Pseudocinchona* d'Auguste Chevalier.

Pour l'extraction de cette écorce, j'ai employé, en la modifiant quelque peu, la technique que j'avais utilisée précédemment pour le *Pseudocinchona africana* A. Chevalier.

L'écorce pulvérisée puis triturée avec une solution de carbonate de potassium est desséchée à environ 12°, puis extraite au Soxhlet par la benzine. Après concentration dans le vide, la liqueur benzénique est extraite par une

⁽⁶⁾ P. GAYAUDAN et G. DEBRAUX, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 430.

⁽⁷⁾ *Planta*, 17, 1932, p. 153-230.

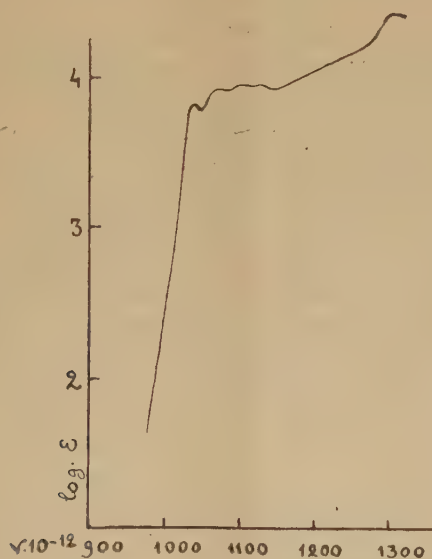
⁽⁸⁾ *La Cellule*, 47, 1938, p. 285.

⁽⁹⁾ *Fondements d'une théorie nouvelle; l'Ontogénie de la fleur*, Paris, 1949, p. 186.

solution à 2 % d'acide formique. Le soluté ainsi obtenu est alcalinisé par le bicarbonate sodique. Le précipité recueilli sur Schott, lavé puis desséché, est dissous dans une grande quantité d'eau faiblement acidifiée par l'acide chlorhydrique. Après filtration sur papier, la solution chlorhydrique est extraite par le chloroforme. Le soluté chloroformique est évaporé dans le vide et le résidu dissous dans une grande quantité d'eau bouillante qu'on alcalinise, après refroidissement et filtration, par un soluté de bicarbonate sodique. Le précipité recueilli sur Schott lavé à l'eau distillée est desséché dans le vide, puis dissous à l'ébullition dans le méthanol. On obtient ainsi la base cristallisée dont le chlorhydrate est préparé par addition à sa solution méthanolique, d'un soluté étheré de gaz chlorhydrique sec. Ce chlorhydrate, quoique parfaitement blanc et cristallin est recristallisé dans le méthanol bouillant, et se présente alors sous la forme de petites plaquettes losangiques. Ses valeurs microanalytiques sont les suivantes : C 64,28 %; H 6,42 %; N 7,62 %; Cl 8,92 %; OCH_3 8,13 %.

Calculé %, pour $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_3 \cdot \text{HCl}$: C 64,53; H 6,91; N 7,17; Cl 9,09; OCH_3 7,93; pour $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_3 \cdot \text{HCl}$: C 64,86; H 6,43; N 7,20; Cl 9,13; OCH_3 7,98.

Son pouvoir rotatoire dans le méthanol est de $+39^\circ,3$ alors que celui de la base dans la pyridine est de $-26^\circ,6$. Son spectre d'absorption U/V est reproduit ici :



Maxima.....	1038	1075	1103	1124	1307
Minima.....	1047	1083	1115	1145	—

Par plusieurs de ses caractères et notamment par ses réactions colorées, le chlorhydrate obtenu se rapproche de ceux des isomères de la yohimbine,

mais son spectre d'absorption ultraviolet montre aussitôt qu'il possède un complexe chromogénique différent de celui qu'on trouve dans ces isomères.

Son extraction par le chloroforme et son spectre d'absorption ultraviolet l'apparentent au chlorhydrate de corynanthéine, mais il s'en éloigne par la possession d'un et non de deux méthoxyles.

Enfin sa très faible solubilité dans l'eau le rapproche du chlorhydrate de δ -yohimbine mais, alors que le pouvoir rotatoire de ce dernier est de même sens que celui de la base correspondante, il est dextrogyre alors que la base est lévogyre.

C'est pourquoi je considère comme nouveau l'alcaloïde que j'ai extrait des écorces de *Pseudocinchona mayumbensis* (Godd) R. H. et je le désigne sous le nom de mayumbine. Ses caractères permettent de le considérer comme le représentant d'un type nouveau d'alcaloïdes du groupe yohimbinique.

BIOLOGIE. — *Courbes de survie de levures haploïdes et diploïdes soumises aux rayons ultraviolets.* Note de M. **LUIS RENATO CALDAS** et M^{lle} **THERÈSE CONSTANTIN**, présentée par M. Antoine Lacassagne.

Les cellules haploïdes et diploïdes d'une même espèce sont inégalement sensibles aux rayons UV. Etude quantitative et qualitative des radio-lésions.

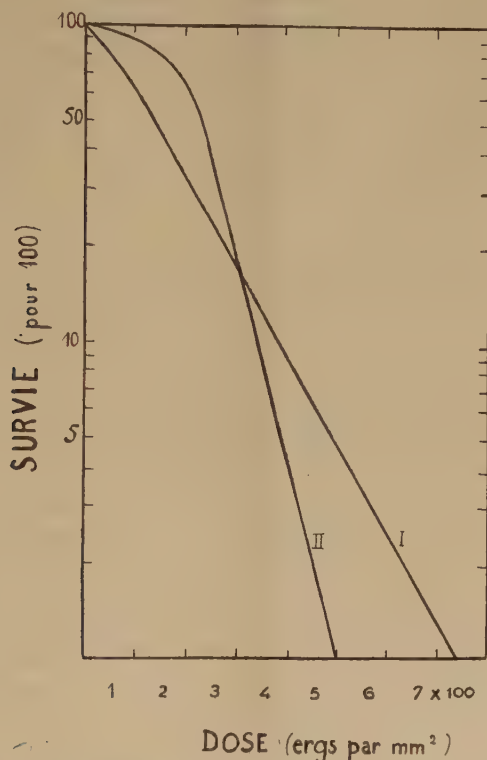
Latarjet et Ephrussi ont récemment observé des différences significatives entre les courbes de survie de levures haploïdes et diploïdes de même lignée soumises aux rayons X. Les haploïdes donnent des courbes exponentielles « à un coup »; les diploïdes donnent des courbes sigmoïdes « à deux coups » ⁽¹⁾. Nous avons repris cette étude avec les rayons ultraviolets, sur les mêmes cellules : *a.* une lignée haploïde constituée à partir de spores isolées de *S. cerevisiæ*; *b.* la souche diploïde mère.

Les cellules d'une culture âgée de 6 jours étaient dispersées dans une solution isotonique transparente, puis soumises à des doses croissantes de rayons ultraviolets (lampe à vapeur de mercure à basse pression; intensité au niveau de la préparation : $125 \text{ ergs. mm}^{-2} \cdot \text{mn}^{-1}$ pour $\lambda \ 2\ 537 \text{ Å}$). Après irradiation, elles étaient étalées sur milieu nutritif gélosé et mises en incubation à 25°.

Pour l'établissement des courbes de survie, nous avons procédé comme dans le cas des rayons X, en considérant comme survivantes toutes les cellules capables de multiplication indéfinie. Celles-ci étaient dénombrées, soit par leurs colonies visibles à l'œil nu après 3 jours d'incubation, soit au microscope après 20 h en ne retenant que les colonies de plus de 5 cellules.

⁽¹⁾ R. LATARJET et B. EPHRUSSI, *Comptes rendus*, **229**, 1949, p. 306.

Tout comme après les rayons X, les radio-lésions observées à la 20^e heure sont ici distribuées différemment suivant que les cellules sont haploïdes ou diploïdes, à tel point que le simple examen au microscope de cette distribution permet de reconnaître à quelle catégorie de cellules on a



Courbes de survie des levures irradiées : I, Haploïdes ; II, Diploïdes.

affaire. Chez les haploïdes, on observe des lésions irréversibles : morts immédiates (cellules uniques) et morts différées (doubles ou très rares chaînettes de quelques cellules géantes). Chez les diploïdes, on observe, en outre, les grappes bien connues de cellules géantes ⁽²⁾ et quelques figures de restauration, ces dernières étant moins fréquentes qu'après les irradiations X.

Après avoir répété l'expérience une vingtaine de fois, nous avons finalement obtenu les deux courbes de survie (60 points expérimentaux pour chacune) de la figure ci-jointe. Les diploïdes donnent une courbe de survie sigmoïde dont la multiplicité ($n = 10$) est égale à celle précédemment observée par Latarjet dans l'irradiation ultraviolette de *S. ellipsoideus* ⁽³⁾.

⁽²⁾ A. LACASSAGNE et F. HOLWECK, *C. R. Soc. Biol.*, 104, 1930, p. 1221.

⁽³⁾ R. LATARJET, *Ann. Inst. Pasteur*, 70, 1944, p. 277.

Les haploïdes donnent une courbe de type exponentiel ($n = 1$) dont la pente est moins accusée que celle de la courbe précédente. Aussi les deux courbes se coupent-elles en un point correspondant à une survie de 17 % et à une dose de 300 ergs : mm².

L'existence de cette intersection montre combien fragile est parfois la notion de radio-sensibilité cellulaire, puisqu'elle donne l'exemple d'une inversion, en fonction de la dose, des sensibilités relatives de deux cellules. A l'égard des faibles doses de radiations ultraviolettes, la cellule diploïde se comporte comme la plus résistante, tandis qu'elle devient la plus sensible aux fortes doses.

PHYSIQUE DU SOL. — *Mécanisme du soulèvement du sol sous l'influence du gel.*

Note de MM. **STÉPHANE HÉNIN** et **OLIVIER ROBICHET**, présentée par M. Albert Demolon.

Ce travail repose sur une série d'observations effectuées à Versailles sur un sol de limon et en Sologne Bourbonnaise sur une série de terrains allant du sable presque pur jusqu'à la terre moyennement argileuse et contenant toujours une certaine proportion de sable grossier.

Lors de l'hiver 1946-1947, après un abaissement rapide mais prolongé de la température et en terrain bien drainé, le sol présentait une couche superficielle durcie qui atteignait 10 cm et se trouvait séparée du sous-sol par une couche de cristaux de glace. Dans le cas d'un terreau de jardinier ces cristaux avaient la forme d'aiguilles verticales avec des diamètres de l'ordre du 1/10 de millimètre et atteignant 1 à 2 cm de longueur. Une terre plus sableuse présentait de très petits cristaux de glace sans orientation marquée, formant une couche de l'ordre du millimètre d'épaisseur. Dans la masse de terre gelée, on pouvait distinguer également des cristaux de glace très petits avec tendance à la concentration en zones apparaissant blanchâtres sur la coupe. Dans les endroits plus humides, on pouvait observer, au-dessus de la terre gelée, une accumulation de cristaux de glace verticaux formant parfois cinq ou six lits superposés, chaque cristal pouvant avoir de 1 à 2 cm de longueur. Cet aspect s'observe sous une légère couche de feuilles. Certains de ces cristaux atteignent parfois des longueurs de 5 à 6 cm, mais ils présentent plusieurs zones caractérisées par une plus ou moins grande teneur en éléments terreux et se divisent en plusieurs branches s'écartant les unes des autres.

Au contraire, les abaissements de température de courte durée dans le sol de limon bien drainé, provoquent deux sortes de phénomènes suivant l'état du sol : en terre tassée les cristaux se développent en forme lamellaire qui se ramifient en arborescences. Par contre pour les terres en mottes, les agglomérats terreux s'allongent. Cette extension correspond simple-

ment à une réorganisation de l'eau sur place, car l'humidité de la motte est la même sur toute sa hauteur. Au contraire, en terrain plus humide, ces mêmes abaissements de température provoquent le développement de cristaux au voisinage de la surface. Là encore, ils sont de forme allongée et atteignent parfois 2 cm de longueur. Ils sont souvent recouverts d'une petite couche de terre mais peuvent également se former sous un couvert léger de feuilles ou de papier Mulch. Quand le sol a une consistance boueuse, ce qui peut être dû soit à une chute de pluie abondante, soit à un excès d'humidité de la surface provenant d'une série d'alternatives de gel et de dégel, le gel provoque la formation de cristaux en relief présentant l'aspect d'une broderie.

L'une des conséquences les plus connues du gel du sol est l'élévation du niveau du terrain. De nombreux auteurs en ont fait des mesures. Nous avons cependant cru utile de les répéter. Ceci nous a amenés à constater des soulèvements qui ont atteint jusqu'à 2,5 cm pour une profondeur gelée de 22 cm; mais il est courant de mesurer des exhaussements de l'ordre du centimètre pour une profondeur gelée de 2 cm environ. Il n'y a donc pas de relations de proportionnalité entre le soulèvement du sol et l'épaisseur de la couche gelée. D'ailleurs, le même sol, mais tassé, observé comparativement, n'a présenté que des soulèvements généralement très faibles, de l'ordre de quelques millimètres, et c'est seulement quand la terre a été gelée jusqu'à 22 cm de profondeur qu'un soulèvement de 2 cm a pu être mesuré, ce qui était, par conséquent, encore inférieur aux résultats constatés en sol non tassé.

On a attribué cet effet du gel à l'augmentation de volume de l'eau passant de l'état liquide à l'état solide. Cette hypothèse ne donne pas une idée exacte du phénomène. En effet, s'il en était ainsi, il devrait y avoir une relation étroite entre le soulèvement du sol et l'épaisseur de la couche gelée, ce qui n'est pas le cas ainsi que nous l'avons vu. Il est beaucoup plus vraisemblable que le soulèvement observé soit la conséquence du déplacement *per ascensum* de l'eau provoqué par sa prise en glace. On conçoit facilement, dans ce second cas, que l'on puisse observer des variations considérables de niveau du sol, même pour un gel assez faible, si l'on admet que le nouveau volume du sol représente la somme du volume de la masse solide, porosité comprise, et du volume de liquide primitivement inclus dans les pores, ce volume pouvant d'ailleurs être accru de celui d'une certaine quantité d'eau provenant des couches plus profondes. On sait en effet, que l'humidité des couches gelées a tendance à croître.

On peut montrer cet effet desséchant du gel en constatant que des corps poreux, pierre calcaire, bougie poreuse s'entourent, au moment du gel, d'un manchon de glace provenant, au moins en partie, de l'eau extraite de leur masse et du sol sur lequel ils reposent. C'est peut-être à un méca-

nisme semblable qu'est due la tendance au soulèvement que manifestent si fréquemment les terres calcaires. De même, lorsqu'un sol sableux ou même argileux est situé au voisinage immédiat d'un plan d'eau, il peut se former en surface des cristaux de glace verticaux atteignant plusieurs centimètres. Le sol semble alors jouer le rôle de mèche. Ces sortes de baguettes de glace peuvent se former en une nuit.

D'autre part, si l'on admettait que le soulèvement du sol résulte de la dilatation consécutive au passage de l'eau de l'état liquide à l'état solide, on devrait observer des compressions latérales du sol sur les corps étrangers. Or, des manomètres constitués par des tubes de caoutchouc enfouis verticalement reliés à des tubes de verre émergeant du sol et remplis de mercure n'ont mis en évidence, lors de faibles gelées, aucune variation de niveau du ménisque; les mesures font plutôt apparaître une légère tendance à l'abaissement du niveau du mercure au moment du gel. Ainsi, peut-on dire, qu'au moins pour les faibles gelées, il n'y a pas extension latérale du sol. Au contraire, on observe souvent dans la nature des craquelures se développant par exemple le long des lignes de semis. Si de tels accidents sont parfois préjudiciables à la végétation, ils peuvent jouer un rôle favorable en facilitant l'écoulement de l'eau à travers le sol.

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Voltinisme expérimental (suppression de la Diapause) imposé à plusieurs générations successives de Bombyx mori L.* Note de M. **JEAN-JACQUES BOUNHIOL**, présentée par M. Maurice Caullery.

Normalement, les femelles des races univoltines pondent au début de l'été des œufs fécondés dont le développement s'amorce, puis s'arrête au stade de la bandelette germinative. Des expériences ont été entreprises pour savoir si la diapause embryonnaire, qui s'installe alors et se prolonge jusqu'au printemps suivant, est un phénomène indispensable qu'on ne peut supprimer sans compromettre gravement la vitalité ou la fécondité des générations successives.

Techniques. — Divers procédés ont été imaginés ou perfectionnés : 1° pour recueillir les œufs par lots d'âge connu à une heure près, la ponte des papillons étant souvent capricieuse en raison des conditions climatiques du moment, ou en raison du « forçage » ayant déterminé le développement anachronique des géniteurs.

2° Pour réaliser, au moment favorable, variable suivant les générations et les pontes, la perméabilisation du chorion par l'acide chlorhydrique.

3° Surtout pour alimenter les vers éclos en automne et en hiver, de novembre à mars, c'est-à-dire une génération entière et une autre *pro parte*.

Après essais, fut adoptée une alimentation mixte : *Scorzonera* + *Morus* gardé en chambre froide et additionné de divers produits : glucose, latex, ce dernier conservé au frigorifique aussi, en ampoules scellées, depuis l'été.

RÉSULTATS : 1^{re} Race Gubbio (univoltine) :

	Élevage.	Durée (jours).	Éclosion.	Émergence des imagos.
1 ^{re} génération	(n° 3 bis).....	70	5 mai 1950	14 juillet 1950
2 ^e »	(n° 14).....	55	26 juillet 1950	17 septembre 1950
3 ^e »	(n° 24).....	56	4 octobre 1950	29 novembre 1950
4 ^e »	(n° 30).....	79	1 ^{er} décembre 1950	1 ^{er} mars 1951
5 ^e »	(n° 51-2).....	61	25 mars 1951	25 mai 1951
6 ^e »	(n° 51-12)....	en cours	8 juin 1951	

L'élevage n° 30, entièrement mené dans des conditions difficiles, et, volontairement restreint à un petit nombre d'individus, a été, une fois la période d'alimentation terminée, ralenti à dessein pour que la génération suivante trouvât, autant que possible, des pousses de Mûrier comme nourriture.

La 4^e génération étant assez peu vigoureuse, on pouvait craindre que la 5^e le fût encore moins, si la suppression répétée de la diapause devait, de plus en plus, faire sentir son effet. Il n'en a rien été. Élevée pendant les deux premiers âges avec des bourgeons non ouverts (la végétation était en retard cette année), à 20-22° en étuve, cette 5^e génération s'est montrée remarquable par sa vitalité (pas de morts) et par la dimension des vers lors du filage (85 mm, c'est-à-dire à peu près la taille maximum constatée dans les élevages industriels).

La faiblesse de la 4^e génération était donc due probablement et uniquement aux conditions précaires de son élevage en décembre, janvier et février.

Actuellement, les jeunes vers de la 6^e génération paraissent également très vigoureux.

2^o *Cas de la race Awoijku, naturellement bivoltine.* — Dans une telle race, après une première génération, issue au début du printemps, des œufs diapausiques ayant passé l'hiver, il se développe, immédiatement et spontanément, une 2^e génération qui pondra, en été, des œufs dans lesquels les embryons s'endormiront et passeront l'hiver pour n'éclore qu'au printemps suivant.

Résultats. — Très analogues, dans ce cas particulier, à ceux obtenus par le même traitement chez les univoltins. C'est ainsi que, après une 2^e génération, spontanément immédiate, en juillet-août, il a été obtenu une 3^e génération de septembre à novembre, une 4^e de décembre à mars, une 5^e du 24 mars au 18 mai et une 6^e, actuellement en cours d'élevage. Les deux dernières, très vigoureuses.

Constatation importante. — On pouvait se demander si, en relançant artificiellement le mécanisme réglant probablement dans ces races la succession, coup sur coup, de deux générations, on n'observerait pas un

couple de générations supplémentaires, anachroniques, mais toujours solidaires. Cela ne s'est pas produit; il a fallu traiter les œufs pondus par la 3^e génération comme ceux produits par la 2^e génération (normalement diapausiques). Aucun œuf témoin, laissé sans traitement, n'a donné d'éclosion. Ainsi, à partir de la 2^e génération, les œufs pondus ont toujours été diapausiques.

Les expériences et observations continuent, en particulier pour connaître le comportement des œufs de chaque génération non traités, ou traités sans succès.

Conclusion. — Compte tenu de la disparition du voltinisme chez les bivoltins naturels, la diapause embryonnaire ne paraît pas être un repos indispensable pour assurer la bonne vitalité des lignées de Ver à soie.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur la constance de la teneur du noyau cellulaire en acide désoxyribonucléique.* Note de M^{mes} **COLETTE VENDRELY**, **CÉCILE LEUCHTENBERGER** et M. **ROGER VENDRELY**, transmise par M. Robert Courrier.

Une méthode de cytochimie quantitative et une méthode chimique appliquées parallèlement aux mêmes noyaux nous ont permis de confirmer la constance de la teneur des noyaux cellulaires en acide désoxyribonucléique dans deux cas particuliers (cas du Rat et cas du Bœuf) discutés par certains auteurs.

En 1948, nous avons publié ⁽¹⁾ et ⁽²⁾ une étude chimique de la teneur individuelle en acide désoxyribonucléique (ADN) des noyaux cellulaires de différents organes d'un même animal. Cette étude démontrait que la teneur absolue en ADN d'un noyau somatique diploïde est la même, quel que soit l'organe considéré, et que cette teneur constante représente le double de la teneur en ADN du spermatozoïde chez le même animal. Ceci nous paraissait constituer un bon argument en faveur de l'importance de l'ADN dans la constitution chimique des gènes.

Nos constatations ont déjà été confirmées par un certain nombre d'auteurs ⁽³⁾, ⁽⁴⁾ et, partiellement seulement, par Mirsky et Ris ⁽⁵⁾. Mais Pasteels et Lison ⁽⁶⁾, se basant sur ce désaccord partiel de nos résultats avec ceux de Mirsky et Ris chez le Bœuf, et, d'autre part, sur leurs propres travaux histophotométriques chez le Rat, contestent la signification et la

⁽¹⁾ A. BOIVIN, R. VENDRELY et C. VENDRELY, *Comptes rendus*, **226**, 1948, p. 1061.

⁽²⁾ R. VENDRELY et C. VENDRELY, *Experientia*, **4**, n° 10, 1948, p. 434.

⁽³⁾ J. M. DAVIDSON et I. LESLIE, *Biochem. J.*, **40**, 1950, p. 46.

⁽⁴⁾ H. H. SWIFT, *Physiol. Zool.*, **23**, 1950, p. 169.

⁽⁵⁾ *Nature*, **163**, 1949, p. 666.

⁽⁶⁾ *Comptes rendus*, **230**, 1950, p. 780.

portée de nos résultats chimiques. C'est pourquoi il nous a paru utile de revenir sur les données contradictoires qui rendent confuse cette question. Nous pensons pouvoir y apporter quelques précisions grâce à un travail en équipe qu'il nous a été donné d'effectuer aux U. S. A. Deux techniques différentes ont pu être appliquées parallèlement sur un même matériel : une méthode cytochimique par C. Leuchtenberger, permettant de déterminer la teneur en ADN d'un seul noyau et la technique chimique (R. Vendrely, C. Vendrely) basée sur des déterminations effectuées sur de grandes quantités de noyaux.

En 1949, Mirsky et Ris ont trouvé, dans les noyaux de thymus, de rein de veau et de foie de bœuf une teneur en ADN de 2,5 à 3 fois supérieure à celle du spermatozoïde, c'est-à-dire une valeur bien plus élevée que la valeur théorique (2 fois celle du spermatozoïde). D'autre part, Pasteels et Lison, en 1950, travaillant sur le Rat, ont rapporté, pour les noyaux des cellules diploïdes du foie et du pancréas, une teneur en ADN de 1,3 à 1,5 fois seulement la teneur du spermatozoïde, ce qui est bien inférieur à la valeur théorique.

De telles déviations fourniraient évidemment un argument de poids contre la théorie de la constance de l'ADN dans les noyaux. Nous avons donc repris l'étude de ces deux matériels, Bœuf et Rat. Nous avons exposé récemment ⁽⁷⁾ le détail de ces expériences et nous nous bornerons ici à en rapporter les conclusions.

Par la méthode chimique et par la méthode cytochimique, nous avons trouvé une même teneur en ADN dans les noyaux du foie et du rein de bœuf et cette teneur est exactement le double de celle du spermatozoïde. Ce résultat est en opposition avec celui de Mirsky et Ris. Les valeurs élevées obtenues par ces auteurs ne peuvent être expliquées par une éventuelle polyploïdie, car Mirsky rapporte avoir compté les noyaux polyploïdes et effectué les corrections nécessaires. La proportion de noyaux polyploïdes dans le foie de bœuf est d'ailleurs extrêmement faible. Il nous est donc impossible d'expliquer cette divergence de résultats.

En ce qui concerne le Rat, la méthode cytochimique a montré au niveau du foie la présence de trois classes de noyaux, dont la teneur en ADN est respectivement de 2, 4, 8 fois la teneur du spermatozoïde. Ces trois classes ont déjà été signalées par Ris et Mirsky ⁽⁸⁾ et par Swift ⁽⁹⁾. Pasteels et Lison ont également trouvé trois classes de noyaux dans le foie du Rat. Pour ces deux auteurs, les teneurs respectives des noyaux en ADN étaient bien des multiples à peu près exacts d'une classe à l'autre, mais la valeur

⁽⁷⁾ C. LEUCHTENBERGER, R. VENDRELY et C. VENDRELY, *Proceed. Nation. Acad. Sc.*, 37, 1951, p. 33.

⁽⁸⁾ *J. Gen. Physiol.*, 33, 1949, p. 125.

minimum était de 30 % inférieure à celle des noyaux des autres organes (dont la teneur est le double de celle du spermatozoïde). Par exemple, la teneur rapportée pour le rein (qui ne contient qu'une classe de noyaux) étant 227, les noyaux du foie avaient les teneurs 156, 347 et 772, pour chacune des trois classes.

Nos résultats diffèrent donc de ceux de Pasteels et Lison. Bien que nous ayons aussi trouvé, dans le foie du Rat, trois classes de noyaux, ceux qui appartiennent à la classe inférieure diploïde ont la même teneur en ADN que les noyaux de la classe unique du rein. L'analyse chimique nous a donné, pour les noyaux du foie de rat, une valeur moyenne ($8,2 \times 10^{-6} \gamma$), nettement supérieure à celle des noyaux du rein ($5,5 \times 10^{-6} \gamma$) qui est parfaitement en accord avec les résultats de l'analyse cytochimique.

Par conséquent, l'utilisation de deux techniques extrêmement différentes nous a permis de démontrer plus complètement encore la constance de la teneur en ADN des noyaux diploïdes dans différents tissus, cette teneur étant le double de celle du spermatozoïde. Elle nous a permis, en outre, de montrer que les noyaux polyploïdes de certains organes (foie du Rat) sont exactement des multiples de deux des noyaux diploïdes (noyaux tétra- et octoploïdes). Soulignons enfin que nos études ont toujours porté sur des noyaux normaux en phase de repos mitotique. Nous n'avons jamais prétendu, comme certains auteurs le suggèrent ⁽⁹⁾, que la constance de l'ADN dans les noyaux cellulaires s'étendît à des tissus embryonnaires, en voie d'active multiplication ou en cours de différenciation. Remarquons d'ailleurs que les variations que l'on peut constater, en ce qui concerne la teneur en ADN des noyaux dans de tels cas particuliers, n'ont de véritable intérêt que si l'on tient pour acquise la constance de cette teneur dans les noyaux au repos.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Modifications de l'état des acides ribonucléiques sous hautes pressions en présence ou en absence de nucléodépolymérase*. Note (*) de MM. **PIERRE VIGNAIS**, **EMANOIL BARBU**, **JACQUES BASSET** et **MICHEL MACHEBOEUF**, présentée par M. Gabriel Bertrand.

L'acide ribonucléique utilisé provenait de levure; il fut purifié par la méthode de Sevag ⁽¹⁾ à pH 7, puis précipité par l'alcool en milieu acide (pH 5). La ribonucléodépolymérase provenait de pancréas de Bœuf;

(9) J. PASTEELS et J. LISON, *Arch. Biol.*, **62**, 1951, p. 2.

(*) Séance du 11 juin 1951.

(1) *J. Biol. Chem.*, **124**, 1938, p. 425.

elle fut cristallisée selon Kunitz ⁽²⁾. La technique de travail aux hautes pressions est celle habituelle dans notre laboratoire ⁽³⁾.

Nous voulions suivre les variations de l'état de polymérisation des nucléotides, mais nos échantillons étaient limités par le volume des presses. Pour tenter de différencier les divers états de polymérisation, nous avons effectué des précipitations fractionnées par des volumes croissants d'acide acétique concentré. La précipitation fut suivie par opacimétrie ou par dosages de phosphore et d'azote dans les précipités. Pour une solution de notre acide nucléique initial, il faut ajouter près de 20 vol. d'acide acétique pour atteindre le maximum de précipitation. Il reste alors 42 % de très petits polymères que l'on peut précipiter par l'acétate d'uranyle ⁽⁴⁾. En opérant sur une série d'échantillons identiques, mais en ajoutant des quantités différentes d'acide acétique, on peut avoir une idée des proportions relatives des hauts et moyens polymères.

Acide acétique pour précipiter ...	1 vol.	2,5 vol.	5 vol.	20 vol.	Précipitation par uranyle.
Témoin initial	34	120	223	420	640 ± 5
» pression 1-16 h	20	85	170	410	640 ± 5
2 000 kg : cm ²	10,5	21	102	320	640 ± 5
4 000 »	23	77	158	400	640 ± 5
8 000 »	44	143	246	445	640 ± 5
12 000 »	50	168	261	450	640 ± 5
14 000 »	100	186	290	473	640 ± 5

1. *Essais sans addition de ribonucléase.* — On prépare une solution aqueuse contenant 7,5 mg : ml d'acide nucléique (amenée à pH 5,6). Des échantillons identiques sont soumis, pendant 16 h, à 38° C à chacune des pressions étudiées. Les chiffres du tableau (microgrammes de phosphore dans le précipité par millilitre de solution) correspondent à un acide nucléique commercial pauvre en hauts polymères.

Les pressions faibles de l'ordre de 2 000 kg : cm² font diminuer la proportion de hauts polymères, tandis que les pressions élevées font apparaître des hauts polymères en quantités importantes (en utilisant pour cela de très petits polymères). Notons que les hauts polymères ainsi formés sont peu stables, ils disparaissent assez rapidement à la pression ordinaire.

2. *Essais avec addition de ribonucléodéopolymérase.* — L'acide nucléique étudié ci-dessus contenait peut-être encore des traces d'enzymes, malgré les purifications. Nous avons effectué des essais en lui ajoutant de la dépoly-

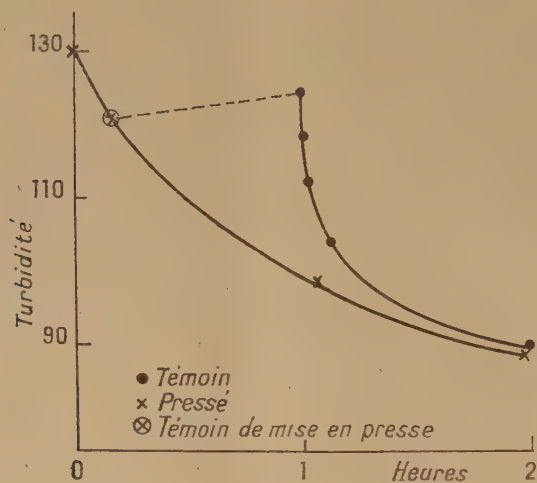
⁽²⁾ J. Gen. Physiol., 24, 1940, p. 15.

⁽³⁾ E. BARBU, J. BASSET et M. MACHEBOEUF, Ann. Inst. Past., 75, 1948, p. 58.

⁽⁴⁾ MAC FREYDEN, J. Biol. Chem., 107, 1934, p. 297.

mérase. Rapportons ici seulement des expériences correspondant à 6 000 kg : cm² à 37° C. Dans ces conditions, l'enzyme n'est pas détruit, car il retrouve son activité lors de la décompression. On note un fait curieux : pendant les premières minutes qui suivent la décompression, la dépolymérisation est extrêmement rapide. Ce fait est à rapprocher de celui noté en l'absence d'enzyme : les hauts polymères formés sous pression sont peu stables.

La figure correspond à des essais à dose moyenne d'enzyme (opacimétrie après précipitation des hauts et moyens polymères par 5 vol. d'acide acétique).



Le résultat observé à la sortie des presses dépend des proportions d'enzyme et de substrat. Lorsqu'il y a peu ou pas d'enzyme, on observe une polymérisation. Si la proportion d'enzyme est moyenne, on n'observe ni polymérisation ni dépolymérisation importante, mais on note la présence de hauts polymères instables. Si la proportion d'enzyme est grande, on obtient une dépolymérisation notable pendant la compression, mais on observe également des polymères instables.

Dans la mesure où la précipitation fractionnée par l'acide acétique renseigne sur la polymérisation, on peut interpréter ces faits comme le résultat de la superposition d'actions diverses : 1° polymérisation sous pression; 2° diminution de l'activité de l'enzyme sous pression; 3° récupération de cette activité lorsque la pression est relâchée; l'enzyme agit alors particulièrement bien sur les polymères formés sous pression et provoque leur rapide dépolymérisation.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Obtention de vasopressine hautement active.*

Note de MM. **PIERRE FROMAGEOT** et **HANNS MAIER-HÜSER**,
présentée par M. Gabriel Bertrand.

Au cours d'investigations faites sur les peptides à action hormonale du lobe postérieur de l'hypophyse, nous avons obtenu deux substances à activité vasopressique intense, dont l'une, possédant une activité correspondant à environ 1000 U. l. : mg, représente probablement une vasopressine pure. Les essais physiologiques sont exécutés sur le Rat ⁽¹⁾. On prépare la vasopressine comme il suit : 4,5 g de poudre acétonique du lobe postérieur d'hypophyse de bœuf sont extraits à chaud à deux reprises par chaque fois 225 ml d'acide acétique à 0,3 % ; le filtrat est agité pendant 1 h 30 mn, une première fois avec 12,5 g de silice préparée selon Maier-Hüser ⁽²⁾, puis sans filtrer on ajoute à la suspension précédente 12,5 g de silice et on agite en même temps. Enfin, on remet 25 g de cet adsorbant dans les mêmes conditions d'agitation. On récupère la silice par filtration et l'on soumet le filtrat à deux nouveaux traitements, respectivement par 12,5 et 25 g de silice dans les mêmes délais. On obtient ainsi environ 200 g de silice humide ayant adsorbé toute l'activité hormonale des hypophyses initiales, ocytocine, vasopressine, intermédine.

Environ 85 % de l'ocytocine sont sélectivement élués à l'ébullition par une solution d'acide acétique à 0,5 %. La silice ainsi traitée conserve environ 90 % de la vasopressine initiale. La silice humide ainsi obtenue est remise en suspension dans 300 ml d'une solution d'ammoniaque à 0,50 % et additionnée de la quantité suffisante d'ammoniaque concentrée pour atteindre un pH de 9,3 (environ 3 ml). Le tout est agité à 0° pendant 10 mn. On filtre sur Büchner refroidi, et le résidu de silice détaché du filtre est repris par 200 ml de la solution d'ammoniaque à 0,50 %, et agité dans les mêmes conditions. Ces opérations permettent d'éliminer les protéines retenues initialement sur la silice, ainsi que la plus grande partie de l'ocytocine résiduelle. Les sels ammoniacaux sont éliminés par un lavage de la silice avec 300 ml de solution d'acide acétique à 3 %, puis 300 ml de solution à 1 %.

La silice est alors convenablement tassée dans une colonne (30-35 mm de diamètre intérieur) et élue à la température ordinaire par une solution de sulfate de sodium M/58, contenant $2 \cdot 10^{-3}$ g % de zéphirol et 0,1 % d'acide

⁽¹⁾ F. W. LANDGREBE, M. H. I. MACAULAY et H. WARING, *Proc. Roy. Soc. Edinburgh*, B. 62, 1946, p. 202.

⁽²⁾ Sous presse.

acétique, s'écoulant à la vitesse de 1,2 à 1,3 ml : mn, et ce pendant 20 h. L'éluat renferme 55 à 58 % de l'activité vasopressique des hypophyses mises en jeu. Après concentration, il est additionné, en agitant, à 0°, d'une solution d'acide salicylique dans l'acétone (30 g %) à raison de 4 g d'acide salicylique pour 1000 U. I. de vasopressine. L'acide salicylique précipite en adsorbant l'activité, et l'agitation est maintenue dans l'eau glacée pendant 15 h.

On filtre à froid, on recueille le précipité, et on le met en présence d'un mélange hétérogène d'eau et d'éther éthylique privé de peroxydes. L'acide salicylique se dissout dans l'éther, laissant dans la phase aqueuse la vasopressine adsorbée.

L'acide salicylique en suspension est complètement éliminé par l'éther, mais il doit en rester un peu en solution afin de conserver un pH de 3,6. La phase aqueuse est privée d'éther par distillation.

Au cours de cette adsorption, la quasi-totalité des sels minéraux et organiques (zéphirol) reste dans les eaux mères, alors que 30 % environ de l'activité se trouve extraite. En répétant cette opération on parvient à retirer 87 % de la vasopressine présente dans la solution saline, soit environ 47 % de l'activité initiale des hypophyses.

La solution aqueuse obtenue, concentrée fortement à température inférieure à 5°, est additionnée de 3 volumes d'alcool éthylique à 95°, refroidi et maintenu une heure à — 2°. Il se forme un précipité de sulfate de sodium; on filtre et on distille l'alcool sans dépasser 5° et sous courant d'azote. Les pertes d'activité sont ici pratiquement nulles si l'on opère à froid.

La solution vasopressique amenée à 5 ml est alors soumise à l'extraction fractionnée selon Jantzen ⁽³⁾, par 15 fois 5 ml de *n*-butanol renfermant 10 mg d'acide salicylique par millilitre, en détruisant, après chaque équilibre, les émulsions par centrifugation. La répartition de l'activité présente deux maximums nettement séparés, dont l'un permet de retrouver près de 20 % de l'activité vasopressique initiale; la substance correspondante est un peptide. Pour déterminer son poids sec, on la place à l'étuve à + 120° jusqu'à poids constant, ce qui permet d'éliminer l'acide salicylique qui l'accompagnait. Ramenée au poids sec ainsi déterminé, l'activité vasopressique de la substance avant séchage est d'environ 1000 U. I. de vasopressine par milligramme, cette activité restant accompagnée d'une activité ocytocique qui, calculée en ocytocine, représente 18 U. I. d'ocytocine par milligramme.

(³) *Das fraktionierte Verteilen (Dechema Monographie, n° 48, 1932).*

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur une réaction colorée des digitaliques.*

Note de M. MARCEL FRÈREJACQUE, présentée par M. Roger Heim.

Depuis que Baljet ⁽¹⁾ a montré que les solutions d'hétérosides digitaliques se colorent en rouge par adjonction d'acide picrique, suivie d'une addition de potasse alcoolique, on a essayé de substituer à l'acide picrique d'autres dérivés nitrés pour caractériser et même doser les digitaliques ⁽²⁾. Les dérivés nitrés utilisés sont : le nitroprussiate de sodium (qui donne une coloration rouge), le métadinitrobenzène (coloration bleu violet), l'acide 1.3-dinitrobenzoïque (coloration violette). Ces divers dérivés nitrés donnent des colorations peu stables; la coloration est moins fugace toutefois avec l'acide dinitrobenzoïque, mais elle est aussi moins sensible.

Au cours de nos recherches nous avons été amené à remplacer l'acide picrique par le 1.3-dinitronaphtalène; ce réactif donne avec les digitaliques une coloration rouge *stable* très sensible; elle est à vrai dire gênée par une coloration parasite, heureusement fugace, due à l'action des alcalis sur le dérivé nitré utilisé. Nous relatons ci-dessous quelques remarques au sujet des avantages comparés des divers réactifs nitrés.

Rappelons tout d'abord que le nitroprussiate ne fournit une coloration qu'avec les digitaliques dont la génine possède une chaîne lactonique à cinq atomes (type digitoxine); la réaction est négative si la chaîne lactonique est hexatomique (type scillarènes). Nous avons au contraire observé que la réaction est positive avec tous les digitaliques si l'on utilise comme réactif le dinitrobenzène ou le dinitronaphtalène; elle est en particulier positive avec les scillarènes A et B; elle l'est également avec le venin de crapaud, dont on sait qu'il renferme des complexes stéroïdes avec chaîne latérale hexatomique.

Le métadinitrobenzène donne une coloration bleue avec un grand nombre de cétostéroïdes ⁽³⁾. Nous avons également constaté que le 1-3-dinitronaphtalène donne une coloration rouge avec les stéroïdes suivants : déhydroandrostérone et œstrone (17-céto), androstandienoïone et testostérone (3-céto), prégnélonone (20-céto), progestérone (3-20 dicéto) et cortisone (3-11-20 tricéto). Remarquons que ces réactions colorées sont attribuées à la présence d'un hydrogène actif d'un groupe $\text{—CH}_2\text{—CO—}$; on s'explique mal, avec cette hypothèse, que les corps obtenus par hydrogénation de la double liaison lactonique des digitaliques ne donnent plus de colorations avec aucun réactif nitré.

(1) Schweitz. *Apoth. Ztg.*, 56, 1918, p. 84.

(2) P. BELLET, *Ann. pharm. françaises*, 8, 1950, p. 471.

(3) M. PESEZ et M. HERBAIN, *Bull. Soc. chim.*, 1948, p. 104

Nous avons trouvé commode d'utiliser ces réactions colorées sous une forme qui permet d'opérer sur une goutte de solution, même aqueuse, de digitalique; ce procédé est particulièrement pratique pour suivre la marche de l'élution lors des chromatographies de mélanges contenant des digitaliques; nous utilisons pour cela des papiers trempés dans une solution au millième de dinitrobenzène ou de dinitronaphtalène; ces papiers séchés à 80° sont de bonne conservation; on dépose une goutte de la solution à examiner sur ce papier, on sèche à l'étuve; on pulvérise ensuite sur le papier une solution de potasse alcoolique normale. Si la goutte prélevée contient plus de 4 à 5 μ g de digitalique (papier au dinitrobenzène), on voit apparaître une tache bleue fugace; si la goutte contient plus de 1 à 2 μ g de digitalique (papier au dinitronaphtalène), on voit apparaître après quelques minutes une tache rouge stable.

On pourrait penser que les stéroïdes décelables par ce procédé sont ceux qui sont décelables par la technique habituelle dans un tube à essai. Il n'en est rien ⁽⁴⁾. Avec les papiers imprégnés au dinitrobenzène, seuls sont décelables les digitaliques avec chaîne lactonique à cinq atomes ⁽⁵⁾; par contre avec les papiers au dinitronaphtalène, on obtient une réaction positive pour tous les digitaliques et tous les cétostéroïdes mentionnés plus haut.

Nous pensons que le nouveau réactif que nous proposons et les remarques faites sur l'emploi des dérivés nitrés sont susceptibles de rendre des services dans l'étude des digitaliques, étant bien entendu que le nouveau réactif, pas plus que ceux antérieurement proposés, ne saurait être considéré comme ayant une spécificité absolue.

THÉRAPEUTIQUE EXPÉRIMENTALE. — *Étude, au laboratoire, de l'action de l'acide p-sulfamido o-aminophénylarsinique sur l'amibiase expérimentale du Rat.* Note de MM. JEAN SCHNEIDER et GEORGES MONTEZIN, présentée par M. Jacques Tréfouël.

L'acide p-sulfamido o-aminophénylarsinique est, de tous les médicaments que nous avons jusqu'à présent étudiés sur l'amibiase expérimentale du Rat, celui qui s'est montré avoir l'activité la plus grande par rapport à sa toxicité.

Dans une précédente Note ⁽¹⁾, M. J. Tréfouël, M^{me} J. Tréfouël et

⁽⁴⁾ O. Schinder et T. Reichstein (*Helv. Chim. Acta*, 24, 1951, p. 109) ont fait une observation analogue.

⁽⁵⁾ Toutefois la déhydroanostérone donne une tache très faible dans ces conditions.

⁽¹⁾ *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 2273.

M. M. Perret ont résumé les recherches qui les ont conduits à la préparation de l'acide *p*-sulfamido *o*-aminophénylarsinique.

Nous rapportons ici les résultats que nous avons obtenus au laboratoire en étudiant son activité sur l'amibiase expérimentale du Rat.

Dans une série de Notes ⁽²⁾ nous avons décrit une technique expérimentale permettant d'étudier, *in vivo*, chez le Rat, l'activité de médicaments vis-à-vis des formes végétatives de l'amibe dysentérique.

Nous obtenons, dans plus de 90 % des cas, en injectant des suspensions virulentes d'amibes par voie cæcale, après laparatomie, des lésions macroscopiques du cæcum, caractérisées par de l'œdème, des ulcérations, des suffusions hémorragiques, et l'examen microscopique du mucus cæcal de ces animaux met en évidence un nombre considérable d'amibes dysentériques hématophages.

Notre test thérapeutique consiste à comparer les lésions cliniques et la densité des parasites constatés chez les rats traités par le médicament à étudier (administré pendant 4 jours), à celles observées chez des sujets témoins, non traités, infestés identiquement le même jour, avec le même matériel virulent, les animaux étant tous sacrifiés 8 jours après leur infestation.

L'absence de lésions macroscopiques et de parasites chez les sujets traités, permet d'apprécier l'activité de ce médicament.

Nous avons pu ainsi préciser l'efficacité, au laboratoire, de corps dont l'action sur l'amibiase humaine était déjà bien connue : émétine, stovarsol, yatren, auréomycine, conessine; pour chacun de ces médicaments, nous avons déterminé sa dose minima active : celle-ci, pour l'émétine, le stovarsol et le yatren, est très proche de la dose toxique mortelle et ne laisse qu'une marge de sécurité thérapeutique très faible.

Nous avons ainsi étudié, dans les mêmes conditions, l'activité de l'acide *p*-sulfamido *o*-aminophénylarsinique vis-à-vis de l'amibiase expérimentale :

Dans un premier temps, nous avons constaté que ce médicament avait une toxicité très faible pour le Rat, et que la dose maxima tolérée en une fois, par voie bucale, est supérieure à 10 g : kg d'animal.

Nous avons ensuite précisé les limites de son activité thérapeutique; nos essais successifs sont rapportés dans le tableau de la page suivante. Jusqu'à la dose de 1,250 g : kg, administrée par voie orale, le médicament est constamment actif; la dose que l'on peut considérer comme dose minima active est très voisine de 500 mg : kg, soit le 1/20 de la dose tolérée.

(2) J. SCHNEIDER et G. MONTEZIN, *Bull. Soc. Path. Exot.*, (7), 41, 1948, p. 521; (3), 42, 1949, p. 94; (7), 43, 1950, p. 413; G. MONTEZIN et J. SCHNEIDER, *Bull. Soc. Path. Exot.*, séance du 14 mars 1951 à paraître dans le Bulletin.

Dose quotidienne exprimée en mg : kg et répétée pendant 4 jours.	Nombre de rats en expérience.		Nombre de rats infestés.	
	Traités.	Témoins.	Traités.	Témoins.
5000.....	11	18	0	17
2500.....	13	20	0	20
1250.....	18	22	0	21
500.....	5	7	1	7

Ce large coefficient de sécurité, particulièrement rare dans la série des amoebicides, nous a incités à entreprendre, depuis plusieurs mois, des essais de traitement chez l'Homme : les résultats obtenus ont été satisfaisants et seront rapportés ultérieurement.

A 16 h l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 17 h 30 mn.

R. C.

ERRATA.

(Comptes rendus du 7 mai 1951.)

Note présentée le même jour, de M. *Élie Roubine*, Sur les ondes guidées par des circuits hélicoïdaux :

Page 1749, équation (1), dans l'expression de $b_n(r)$, au lieu de D_{n-1} , lire D_n et équation (2), dans l'expression de $M_n(r)$, au lieu de $+ D_n$, lire $- D_n$.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

OUVRAGES REÇUS PENDANT LES SÉANCES DE MAI 1951.

Cours de Cinématique, par RENÉ GARNIER. T. I. *Cinématique du point et du solide. Composition des mouvements*. T. II. *Roulement et vibration. La formule de Savary et son extension dans l'espace*. Deuxième édition revue et corrigée. Paris, Gauthier-Villars, 1949; 2 vol. 25,5 cm.

Histoire du chercheur à travers les âges. Descartes, théoricien, géant et solitaire, par PAUL DUPONT. Paris, La Clé d'or, 1951; 1 vol. 19 cm.

Compléments d'hydraulique. Deuxième partie, par LÉOPOLD ESCANDE. Préface de M. CH. CAMICHEL. Paris, Dunod, 1951; 1 vol. 27,5 cm.

Rudžer Bošković. Grada Kujigà 1. Zagreb, Jugoslavenska Akademija znanosti i umjetnosti, 1950; 1 vol. 20 cm.

Schutzimpfungsversuche an weissen Mäusen gegen Abortus Bang mittels Adsorbat-vaccinen, von HANS ULRICH HELFER. Extrait de *Zeitschrift für Hygiene*. Bd. 129 1948; 1 fasc. 23 cm.

Untersuchungen über die Adsorption des Maul-und Klauenseuche Virus an Aluminium-hydroxyd, von HANS KARL WUNDERLI. Bern, 1950; 1 fasc. 23 cm.

Office vétérinaire fédéral, Berne. Directeur G. FLÜCKIGER. *Étude de quelques facteurs influençant le développement des aphtes lors de l'inoculation artificielle des animaux destinés à la production de vaccin antiaphteux*. Thèse, par JOSEPH PARRAT. Zürich, 1948; 1 fasc. 21^{cm}.

Id. — *Statistiques et évaluations des dommages causés par les épizooties en Suisse de 1886 à 1946*. Thèse, par GUSTAVE GRANDCHAMP. Lausanne, Imprimerie vaudoise, 1948; 1 fasc. 23 cm.

Id. — *Étude sur le vaccin adsorbé antirouget préparé selon le procédé de Traub*. Thèse, par PIERRE-ANDRÉ SCHNEIDER. Lausanne, Imprimeries réunies, 1950; 1 fasc. 23 cm.

Id. — *Essais d'utilisation de la déviation du complément dans le diagnostic de la tuberculose bovine*. Thèse, par SAMUEL DEBROT. Extrait de la *Revue de pathologie comparée et d'hygiène générale*, n° 624, 1951. Meaux, Imprimerie André Pouyé, 1951; 1 fasc. 24 cm.

Stability studies of structural frames, by ABRAHAM SLAVIN. Reprinted from the *Transactions of the New York Academie of sciences*. Série 2. Vol. XII, n° 3, 1950; 1 fasc. 25 cm (présenté par M. A. Caquot).

La métallurgie des poudres, par ROBERT GIRSCHIG. Préface de M. P. NICOLAU, in *Bibliothèque de l'ingénieur mécanicien constructeur*. Paris, Éditions de la « Revue d'Optique », 1951; 1 fasc. 24 cm (présenté par M. A. Caquot).

Les systèmes asservis, par PIERRE NASLIN. Préface de M. P. NICOLAU, in *Bibliothèque de l'ingénieur mécanicien constructeur*. Paris, Éditions de la « Revue d'Optique », 1951; 1 vol. 24,5 cm (présenté par M. A. Caquot).

Institut pour la recherche scientifique en Afrique centrale. Deuxième rapport annuel, 1949; 1 vol. 24,5 cm.

Röntgen examination of pleural fluid. A study of the localization of free effusions, the potentialities of diagnosing minimal quantities of fluid and its existence under physiological conditions, by INGEMAR HESSEN, in *Acta Radiologica*. Supp. 86. Stockholm, 1951; 1 fasc. 24,5 cm.

Quelques expériences sur les poteaux traités par le procédé Boucherie, par ERNST GÄUMANN. Berne, Imprimerie Büchler, 1950; 1 fasc. 22 cm.

Extraits de *Phytopathologische Zeitschrift*. Bd 17. Heft 1, 1950 : *Über induzierte Abwehrreaktionen bei Orchideen*, von ERNST GÄUMANN, RUDOLF BRAUN, GIOVANNI BAZZIGHER. Heft 2, 1950 : *Boden bewohnende Algen als Wuchsstoffspender für bodenbewohnende pflanzenpathogene Pilze*, von ERNST GÄUMANN, OTTO JAAG. *Über die Inaktivierung von Lycoramin durch Strepogenin*, von ERNST GÄUMANN, STEPHI NAEF-ROTH, PIERRE REUSSER. Heft 3, 1950 : *Über die unterschiedliche biologische Wertigkeit junger Gewebe von verschieden alten Pflanzen*, von ERNST GÄUMANN, STEPHI NAEF-ROTH. Heft 4, 1950 : *Über den Einfluss der Bodentemperatur auf die Symptomausprägung bei der Blattrollkrankheit der Kartoffeln*, von ERNST GÄUMANN. 5 fasc. 24,5 cm.

Extraits de *Berichte der Schweizerischen Botanischen Gesellschaft*, 1950. Bd 60 : *Über einen neuen Uromyces auf Calycotome spinosa LK.*, von ERNST GÄUMANN, CHARLES TERRIER. Bd 61 : *Puccinia baldensis n. sp.*, von ERNST GÄUMANN; 2 feuillets 23 cm.

Extraits de *Schweizerischen Zeitschrift für Forstwesen*, n° 1, 1951 : *Über das Kastaniensterben im Tessin*, von ERNST GÄUMANN. Nos 2-3 ; *Neuere Erfahrungen über die Mistel*, von ERNST GÄUMANN, JAMES PÉTER-CONTESSÉ; 1 fasc. et 1 feuillet 23 cm.

Extraits de *Schweizer Archiv für Tierheilkunde*. Heft 1, 1930 : *Die Bedeutung der serologischen und bakteriologischen Präparate für die tierärztliche Praxis*, von G. FLÜCKIGER. Heft 2, 1932 ; *Die spezifische Behandlung des Geburtsrauchbrandes und anderer Gasoedemerkrankungen der Haustiere*, von G. FLÜCKIGER. Heft 10, 1936 ; *Die Bekämpfung der chronischen Seuchen*, von G. FLÜCKIGER. Fasc. 11. Vol. LXXVIII, 1936 ; *Le traitement des cadavres et des produits d'origine animale au point de vue de la prophylaxie vétérinaire et projet de réglementation*, par G. FLÜCKIGER. Heft 9, 1939 ; *Zur Frage der Abschachtung bei Maul- und Klauenseuche*, von G. FLÜCKIGER. Heft 2-3, 1941 ; *Versuche mit neuzeitlichen Immunisierungsmethoden gegen Schweinerotlauf und -pest in der Schweiz*, von G. FLÜCKIGER. Heft 10, 1942 ; *Die Anwendung der Schutzimpfung bei der inskünftigen Bekämpfung der Maul- und Klauenseuche*, von G. FLÜCKIGER. Heft 8, 1943 ; *Die Bedeutung der Vakzineforschung für die Wirtschaft*, von G. FLÜCKIGER. Heft 12, 1950 ; *Zu den Verhandlungen des Verbandes der europäischen Landwirtschaft (CEA) über die Bekämpfung der Rindertuberkulose*, von G. FLÜCKIGER; Heft 1, 1951 ; *Änderungen in der Bekämpfung des Rotlaufs der Schweine*, von FLÜCKIGER; 10 fasc. 21 cm.

Extraits des *Annales de médecine vétérinaire*, n° 1, 1949 : *Les principes modernes de la prophylaxie de la fièvre aphteuse*, par G. FLÜCKIGER. Fasc. 1, 1950 ; *Considérations sur l'éradication de la tuberculose bovine*, par G. FLÜCKIGER. N° 6, 1950 ; *Notions nouvelles sur l'étiologie et la prophylaxie du rouget et du porc*, par G. FLÜCKIGER; 3 fasc. 22,5 cm.

Extraits de l'*Office international des épizooties*, 1933, R. 40 : *Réglementation des transports internationaux des animaux et produits animaux sur route par automobiles*, par G. FLÜCKIGER. 1937, R. 88 : *La marque des animaux en police sanitaire*, par G. FLÜCKIGER. 1938, R. 93 : *Indications respectives de l'abatage et de l'immunisation dans la fièvre aphteuse*, par G. FLÜCKIGER. 1939, R. 107 : *Étude d'une législation concernant la mise en vente des remèdes préconisés contre les maladies animales*, par G. FLÜCKIGER; 4 fasc. 25 cm.

Elfter Internationaler Tierärztlicher Kongress. London, 1930 : *Standardisation der biologischen Präparate*, von G. FLÜCKIGER. London, John Bale, Sons and Danielsson, 1930; 1 fasc. 25 cm.

La lutte moderne contre la fièvre aphteuse, par G. FLÜCKIGER. Reprinted from the *Proceedings of the Twelfth International Veterinary Congress*; 1 fasc. 23 cm.

Ueber die Bekämpfung chronischer Tierseuchen (Tuberkulose, Abortus Bang, Gelber Galt) in Verbindung mit den staatlichen Viehversicherungen, von G. FLÜCKIGER : 1 fasc. 21 cm.

Au sujet de la prophylaxie de la tuberculose bovine, par G. FLÜCKIGER, in *Journal d'agriculture suisse*; 1 feuillet 25 cm.

Ueber das Zustandekommen und das Wesen der Tuberkulinreaktion, von G. FLÜCKIGER; 1 feuillet 21 cm.

Die Anwendung der üblichen Seuchenbekämpfungsmassnahmen gegen die Rindertuberkulose, von G. FLÜCKIGER, in *Schweiz. Landwirtschaftl. Zeitch. Die Grüne*; 1 feuillet 24 cm.

Lutte internationale contre la fièvre aphteuse par vaccination, par G. FLÜCKIGER, in *Acta Tropica*. Vol. II, n° 1, 1945; 1 fasc. 24 cm.

Eidgenössische Tierseuchengesetzgebung im Wandel der letzten 25 Jahre, von G. FLÜCKIGER. Bern, 1946; 1 fasc. 21 cm.

Ueber die Bangsche Krankheit bei Mensch und Tier, von G. FLÜCKIGER; 1 fasc. 20 cm.

Organizzazione Internazionale della lotta contro le epizootie, par G. FLÜCKIGER. Estratto dalla Rivista *Zooprofilassi*, Anno III, n° 6, 1948; 1 fasc. 24,5 cm.

Zur Tilgung der Rindertuberkulose, von G. FLÜCKIGER. Bern, 1948; 1 fasc. 20 cm.

Combating foot-and-mouth disease by modern scientific methods, by G. FLÜCKIGER, in *The Veterinary Journal*. Vol. CIV, n° 5, 1948; 1 fasc. 25 cm.

Die Bekämpfung der Rindertuberkulose in der Schweiz, von G. FLÜCKIGER, in *Schweizerische Zeitschrift für Tuberkulose*. Vol. VI. Fasc. 6, 1949; 1 fasc. 24,5 cm.

Considérations fondamentales sur la prophylaxie de la tuberculose bovine, par G. FLÜCKIGER. Extrait de la *Revue de pathologie comparée et d'hygiène générale* T. L, n° 616, 1950; 1 fasc. 24 cm.

Neue Erkenntnisse in der Ätiologie und Bekämpfung des Rotlaufes der Schweine, von G. FLÜCKIGER, in *Wiener Tierärztliche Monatsschrift*. Heft 6, 37, 1950; 1 feuillet 24,5 cm.

Champs thermiques et flux calorifiques. Première Partie : *Étude graphique des régimes permanent et variable*, par MARCEL VÉRON, in *Bulletin technique de la Société française des constructions Babcock and Wilcox*, n° 23, octobre 1950; 1 fasc. 27 cm.

Aus dem eidgenössischen Veterinäramt. *Vorträge gehalten an den Fortbildungskursen für amtliche Tierärzte im Jahre 1942-1943 und 1944-1945 bis 1949, 1949 und 1950*. Sammelband n° 1 à 4. Zusammengestellt von Prof. G. FLÜCKIGER; 4 fasc. 21 cm.

Körpergrösse und organzahl der organismen, von F. A. SCHILDER, in *Hallische monographien*, n° 18. Halle (Saale), Max Niemeyer, 1950; 1 fasc. 25 cm.

Anleitung zu biostatistischen Untersuchungen, von FRANZ ALFRED SCHILDER and MARIA SCHILDER. Halle (Saale) Max Niemeyer, 1951; 1 fasc. 21 cm.

Protectorat de la République française au Maroc. Gouvernement chérifien. Service géologique. *Terrains sédimentaires. Roches éruptives*. 500 000°. *Feuille Hammada du Guir*. Carte dressée par MM. G. CHOUBERT, L. CLARIOND, P. DELEAU, G. DURAR, P. GEVIN, J. HINDERMEYER, F. JOLY, R. LAVOCAT, N. MENCHIKOFF, A. MEYENDORF et J. AGARD, G. CHOUBERT, G. JOURAVSKY, F. PERMINGEAT et D. KEGUITH; 1 planche 112 × 73,5 cm.

Mémoires de la Société géologique de France. Nouvelle série. T. XXVI. Fasc. 3, Feuilles 14 à 18. *Reproduction artificielle de minéraux silicatés à haute pression. Métamorphisme artificiel des roches*, par ALBERT MICHEL-LÉVY et JEAN WYART. Paris, Société géologique, 1947; 1 fasc. 32,5 cm.

Discussions of the Faraday Society. N° 5, 1949. *Crystal Growth. The synthesis of crystals produced in gaseous media by detonation of explosive mixtures*, by ALBERT MICHEL-LÉVY; 1 feuillet 25 cm.

Sur l'utilisation des rencontres d'ondes de choc dans l'argon comme source lumineuse brève et puissante, par ALBERT MICHEL-LÉVY et HENRI MURAOUR. Extrait du *Mémorial de l'Artillerie française*, 1949, 1^{er} fasc. Paris, Imprimerie nationale, 1949; 1 fasc. 23,5 cm.

Extrait des *Annales Hébert et Haug*. T. VII. *Livre jubilaire Charles Jacob*, 1949; 1 fasc. 24 cm.

Institut des Parcs nationaux du Congo belge. *Exploration du Parc national de l'Upemba*. *Mission G. F. De Witte*, avec W. ADAM, A. JANSSENS, L. VAN MEEL, R. VERHEYEN (1946-1949). Fasc. 3. *Onitini* (Coleoptera Lamellicornia. Fam. Scarabæidæ), par A. JANSSENS. Bruxelles, 1951; 1 fasc. 28,5 cm.

Organisation météorologique internationale. Sous-commission mixte d'aérologie expérimentale (J. S. Ae). Sous-commission pour la comparaison des radiosondes (C. R. VI Europe). *Comparaison mondiale des radiosondes. Acte final de la station aérologique de Payerne* (Suisse), 8 au 30 mai 1950. Vol. I contenant la comparaison numérique de tous les radiosondages effectués et destinés aux *aérologistes praticiens*. Vol. II. Id. et le taux d'exactitude des mesures destinées aux *météorologistes synopticiens*; 2 vol. 29 cm polycopiés à la Station centrale suisse de météorologie, février 1951.

Flore de Madagascar et des Comores (Plantes vasculaires). Fam. 1 à 4 : *Marattiacées*, *Ophioglossacées*, *Hyménophyllacées*, *Cyathacées*, par M^{me} TARDIEU-BLOT. Fam. 21 et 22 : *Potamogetonacées*, *Naiodacées*, par H. JUELLE. Fam. 41 à 43 : *Amaryllidacées*, *Velloziacées*, *Taccacées*, par HENRI PERRIER DE LA BÂTHIE. Fam. 44 et 44 bis : *Dioscoréacées*, par I. H. BURKILL. *Trichopodacées*, par HENRI PERRIER DE LA BÂTHIE. Fam. 72 à 76 : *Basellacées*, *Caryophyllacées*, *Nymphéacées*, *Cératophyllacées*, *Renonculacées*, par HENRI PERRIER DE LA BÂTHIE. Fam. 81 : *Lauracées*, par ANDRÉ J. G. H. KOSTERMANS. Fam. 104 et 105 : *Rutacées*, *Simarubacées*, par HENRI PERRIER DE LA BÂTHIE. Fam. 108 : *Malpighiacées*, par J. ARÈNS. Fam. 123, 132 à 134 et 135 à 136 et 142 : *Rhamnacées*, *Dilléniacées*, *Ochnacées*, *Théacées*, *Hypéricacées*, *Guttifères*, *Turnéracées*, par HENRI PERRIER DE LA BÂTHIE. Fam. 146 : *Thyméléacées*, par J. LEANDRI. Fam. 154 et 155 : *OEnothéracées*, *Halorrhagacées*, par HENRI PERRIER DE LA BÂTHIE. Paris, Firmin-Didot, 1950 et 1951; 14 fasc. 25 cm.